COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & C[ie],

ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

164500-63

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT CINQUANTE-SEPTIÈME

TROISIÈME PARTIE : NOVEMBRE-DÉCEMBRE **1963.**

TABLES SEMESTRIELLES

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1963

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 NOVEMBRE 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

CORRESPONDANCE.

M. **MAURICE LETORT** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Académiciens libres, par la mort de M. *Gaston Ramon*.

M. **WACLAW SIERPINSKI**, Associé étranger, présente ses condoléances à l'Académie, à l'occasion de la mort de M. *Jacques Hadamard*.

L'Académie est informée :

— de l'**ASSEMBLÉE GÉNÉRALE DE LA SOCIÉTÉ CHRONOMÉTRIQUE DE FRANCE**, qui aura lieu à l'Institut d'Astrophysique à Paris, le 23 novembre 1963.

— du « **THIRD INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS** » organisé par la « **ROYAL NETHERLANDS CHEMICAL SOCIETY** » sous les auspices de l' « Union internationale de Chimie pure et appliquée ».

M. le **MINISTRE DES FINANCES** invite l'Académie à désigner deux de ses Membres qui occuperont, dans la **COMMISSION DE CONTRÔLE DE LA CIRCULATION MONÉTAIRE**, les places devenues vacantes par la mort de M. *Louis Hackspill* et l'expiration des pouvoirs de M. *Marcel Delépine*. (Renvoi à la Section de Chimie.)

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **ROBERT COURRIER** fait hommage à l'Académie de la part de **SIR GAVIN DE BEER**, de « *Charles Darwin* » *Evolution by natural selection*.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Notions de base en mathématiques et statistiques à l'usage des Médecins, Pharmaciens et Biologistes*, par JEAN MARTIN.

2° *Mécanique physique des fluides et thermodynamique appliquée, écoulements des gaz, vapeur, air, eau, huile...*, par ANDRÉ TÉNOT (Tome I).

3° *Exercices numériques de mécanique en vue des applications industrielles*, par ANDRÉ TÉNOT (Tome II).

4° « *Coloides* », par G. E. VILLAR (en langue espagnole).

5° Condon lectures : *The Cultural Roots and the Social Fruits of Science*, par René Dubos.

6° Academia Republicii populare Romîne, Filiala Iasi : *Symposion über aktuelle fragen der chemie und technologie des zellstoffes.*

7° Académie des sciences d'U. R. S. S. : Institut d'automatique et de télémécanique : *Roussko-Anglo-Nemetsko-Frantsouzskiï slovar' terminov po avtomatitcheskomou oupravleniiou* (*Dictionnaire russe, anglais, allemand, français concernant l'automatisation*), par A. V. Khramogo.

8° Id. Institut de géologie, Filiale Dagestanskogo : *Sideritovye zaleji dagestana* (*Gisement de sidérite du Dagestan*), par Tchingiz Mouzafar ogly Khalifa-zade et Solmaz Mikhaïlovna Abbasova.

9° Id. Section sibérienne, Filiale de Dal'ne vostotchnyï : *Fiziologija soi i kartofelja na dal'nem vostoke* (*Physiologie du soja et de la pomme de terre*).

10° Id. Id. Institut de géographie : *Prirodnye ouslobija i raïonirovanie kamtchatskoï oblasti* (*Conditions naturelles et quadrillage de la région du Kamtchatka*).

11° Id. Id. Institut de volcanologie : *Gidrotermal'nyï metamorfizm porod v voulkanitcheskikh oblastjakh* (*Métamorphisme hydrothermal des roches dans les régions volcaniques*), par Sofia Ivanovna Naboko.

12° Id. Id. Observatoire de géologie et de géophysique du Kamtchatka : *Lesnye potchvy Kamtchatki* (*Sols forestiers du Kamtchatka*), par C. V. Zonn, L. O. Karpatchevskiï, V. V. Stefin.

NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur M. Louis Hackspill, par M. **Georges Champetier** (*).

En cette fin d'année où notre Compagnie est durement éprouvée par la disparition de plusieurs de nos éminents confrères, le décès de **Louis Hackspill** est douloureusement ressenti par la Chimie française. Je suis très sensible à la demande qui m'a été faite par MM. les Secrétaires perpétuels d'évoquer sa mémoire, car si le dernier hommage rendu à un aîné est toujours un émouvant devoir, il est aussi un témoignage d'affection et de gratitude lorsque celui qui est appelé à retracer la vie et l'œuvre du disparu est l'un de ses anciens collaborateurs et qu'il a été honoré de son amitié.

Louis Hackspill était né à Paris le 3 mai 1880 dans une famille alsacienne où l'amour de la France se doublait de l'espoir tenace de voir revenir à la mère-patrie la province annexée, berceau de la famille.

Son père était colonel et Louis Hackspill avait été élevé dans un milieu familial où les vertus militaires, le courage, le sens du devoir, la droiture étaient placés au-dessus de toutes choses. Toute la vie de Louis Hackspill a été marquée de cette empreinte. A ces qualités s'ajoutaient une grande bienveillance et une bonté qu'il dissimulait mal sous un abord un peu froid, mais toujours d'une parfaite courtoisie. Louis Hackspill n'extériorisait pas ses sentiments; il se livrait peu, mais son amitié était sûre.

Après ses études secondaires, Louis Hackspill fut attiré par la Chimie. Il fut admis en 1900 à l'Institut de Chimie appliquée de Paris que dirigeait alors Henri Moissan. Remarqué par celui-ci, il en devint le préparateur particulier en 1903 et, sur ses conseils, compléta sa formation d'ingénieur par une licence ès science qu'il obtint en 1906. L'année suivante, il soutenait une thèse de Doctorat d'Université et il était chargé des fonctions de préparateur à la Faculté des Sciences de Paris au Laboratoire du Professeur Péchard. En 1912, il obtenait le grade de Docteur ès sciences et, en 1913, il était nommé chargé de cours à la Faculté des Sciences de Nancy.

Mobilisé le 2 août 1914, Louis Hackspill partit aussitôt pour le front où il commanda, comme lieutenant, une section de mitrailleuses puis, comme capitaine, une compagnie d'infanterie. Il prit part aux combats de la Meuse et de la Marne, avec un courage qui lui valut une citation à l'ordre du jour de l'infanterie de la 52e division et la Croix de guerre. Contre son gré et par ordre, il fut rappelé en juillet 1915 pour être attaché à l'Établissement Central du matériel chimique de guerre qui venait d'être créé. Il est certain que cette année au front a compté parmi les moments les plus intenses de sa vie et que la Victoire qui ramenait l'Alsace et la Lorraine à la France fut une de ses plus grandes joies.

Après l'armistice, il fut attaché à l'État-Major de la 8e armée et chargé du contrôle de l'usine d'ammoniac de synthèse d'Oppau dans le Palatinat. Les rapports sur l'industrie chimique allemande dont il dirigea la publication à la demande du Haut Commissaire de la République dans les territoires rhénans ont été une documentation précieuse dont l'industrie chimique française a largement profité. Ils ont été aussi, pour une forte part, à l'origine de son livre sur l'*Azote* qui fit connaître les immenses développements, dus à la guerre, d'industries de synthèse dont l'importance n'a pas cessé de croître. Pendant longtemps ce livre est resté sans équivalent, ainsi que son excellent Ouvrage sur la *Petite industrie chimique*.

Lorsque le Gouvernement français reconstitua l'Université de Strasbourg recouvrée, Louis Hackspill fut l'un des professeurs désignés pour enseigner dans la nouvelle Faculté des Sciences où il occupa la Chaire de Chimie minérale de 1919 à 1932. Lors de la création d'un Institut de Chimie dans cette Faculté, il participa avec Muller et H. Gault à son organisation et en prit la direction en 1929.

Nommé Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Paris en 1932, puis Professeur sans chaire, chargé d'un cours de Chimie appliquée miné-

rale à l'Institut de Chimie de Paris, Louis Hackspill devint professeur titulaire de la chaire de Chimie minérale en 1939 à la mort de Georges Urbain et lui succéda comme Directeur de l'Institut de Chimie de Paris. Il eut ainsi la rare satisfaction de revenir à la tête d'un établissement où il était entré comme élève près de 40 ans auparavant. Louis Hackspill a été l'un des Directeurs les plus aimés. Il s'est attaché avec succès à élever le niveau du concours d'entrée et celui des études par la création d'enseignements nouveaux adaptés à l'évolution de la Chimie pure et appliquée. Continuant l'action entreprise par Georges Urbain, il a fait de l'Institut de Chimie un établissement d'enseignement supérieur et de recherches hautement estimé, trouvant sa place parmi nos grandes écoles d'ingénieurs.

Mais à nouveau la guerre s'abat sur notre pays. Malgré son âge Louis Hackspill demande à être mobilisé et part pour la frontière allemande comme Lieutenant-Colonel commandant d'armes d'Haguenau. Lors de l'avance allemande, il quitte la place par ordre, l'un des derniers, et échappe à l'encerclement en longeant la frontière suisse. L'armistice de 1940 et l'occupation allemande, lui causent une lourde peine, mais revenu à la direction de l'Institut de Chimie il s'emploie à lutter contre les mesures d'exception frappant certains membres du personnel. Il dissimule les uns dans des postes discrets, il aide les autres à vivre par des travaux divers, il recueille dans les laboratoires des alsaciens échappés à l'enrôlement allemand et des réfractaires au service du travail obligatoire en Allemagne. Il évite le départ outre-Rhin de nombreux élèves. L'Institut de Chimie fut l'un des centres de résistance parisiens qui participèrent à la libération de Paris. Peu après, Louis Hackspill eut à nouveau l'immense joie de voir Strasbourg libéré par l'armée française.

L'œuvre du Savant s'adapte tout à fait à la figure de l'Homme. Elle est faite de simplicité dans la conception, de rigueur et de précision dans l'exécution. Louis Hackspill demeurera l'un des maîtres de la Chimie minérale et son nom restera attaché à la chimie des métaux alcalins.

Il avait été formé à l'École d'Henri Moissan. Sous la direction de ce grand maître, exigeant pour les autres comme il l'était pour lui-même, sa vocation pour la Chimie minérale s'était affirmée. Servi par une habileté, une persévérance et une ingéniosité peu communes, il avait pu, dans le laboratoire d'Henri Moissan et sous la direction immédiate non moins exigeante de Paul Lebeau, mettre en valeur ses talents d'expérimentateur pour mener à bien des travaux délicats quelles qu'en fussent les difficultés.

La thèse de doctorat ès sciences de Louis Hackspill porte le titre modeste de *Recherches sur les métaux alcalins*. Elle a apporté cependant une contribution fondamentale à l'étude de ces éléments, éminemment altérables, dont la préparation et la manipulation posent des problèmes délicats de technique expérimentale. Le lithium, le sodium et surtout le potassium, le rubidium et le césium réagissent avec avidité avec l'oxygène, le gaz

carbonique, la vapeur d'eau et même l'azote. Il n'y a que les gaz rares qui leur soient indifférents. Louis Hackspill conçut des appareils en verre entièrement soudés et, en s'astreignant à travailler sous un vide très élevé, il réussit à se mettre à l'abri des altérations inhérentes aux métaux alcalins.

H. Moissan avait préparé du calcium pur et cristallisé en traitant, à température élevée, l'iodure de calcium par un grand excès de sodium dans des creusets de fer hermétiquement vissés. En modifiant les conditions expérimentales, Louis Hackspill fit appel à la réaction inverse pour préparer les métaux alcalins purs. Il fit réagir le calcium de Moissan sur l'halogénure alcalin dans le vide en opérant dans un appareil dont seule était chauffée la partie contenant le mélange réactionnel de telle sorte que le métal alcalin plus volatil s'échappait et venait se condenser sur une partie froide. L'idée de base est extraordinairement simple, c'est l'utilisation bien faite, de la vieille loi de volatilité de Berthollet dont Louis Hackspill révéla la très grande généralité.

Avec les chlorures du rubidium et du césium, dont les métaux sont les plus volatils, les préparations du rubidium et du césium devenaient des opérations d'une rare élégance. Pour la préparation industrielle du sodium et celle du potassium, l'emploi du calcium s'avérait bien trop coûteux, Louis Hackspill lui substitua le carbure de calcium dont, avec Botalfsen, il nota la décomposition en carbone et calcium à la température de 800°.

Il indiqua que le calcium peut être aussi remplacé par le fer ou par le nickel, et qu'il est ainsi possible d'obtenir le lithium pur, dont la volatilité est pourtant bien faible, à la condition d'opérer à 1400° sous un excellent vide.

Disposant pour la première fois de métaux alcalins purs Louis Hackspill détermina, avec divers collaborateurs, leurs constantes physiques qui étaient alors fort imprécises et discutées et leur seuil de réaction avec la vapeur d'eau qui se situe à température fort basse : — 116° pour le césium par exemple. Il prépara de nouveaux composés comme des phosphures alcalins par action directe de la vapeur de phosphore sur les métaux. Il montra que le césium et l'oxyde de carbone s'unissent atome à molécule pour donner un glyoxalure de césium que l'eau décompose en hydroxyde de césium et en glyoxal, réalisant ainsi une nouvelle synthèse, fort originale de cette substance. Il découvrit encore une combinaison insoupçonnée du césium et de l'éthylène que la vapeur d'eau décompose en libérant de l'éthane, révélant une réaction d'hydrogénation bien particulière de l'éthylène. Il prépara des amalgames de rubidium et de césium et des fulminates encore inconnus des métaux alcalins.

Avec Borocco, Louis Hackspill a repris la préparation des hydrures alcalins. Il précisa leurs conditions d'obtention et prépara des deutériures dont il compara la tension de dissociation à celle des hydrures.

Une telle œuvre aurait suffi à marquer la place de Louis Hackspill en chimie, mais d'autres recherches sont d'un intérêt non moins grand.

Poursuivant son idée première, il appliqua la loi de volatilité de Berthollet à de nombreuses autres réactions que la préparation des métaux alcalins. Il réalisa la décomposition sous vide des oxydes par les cyanures, puis la décomposition des cyanates, des ferro et des ferricyanures. Il déplaça l'acide chlorhydrique volatil par action de l'acide borique peu volatil sur les chlorures, et l'anhydride phosphorique des phosphates par la silice.

Rompu à la technique des gaz qui était en honneur chez H. Moissan et P. Lebeau, et maître de la technique du vide, Louis Hackspill entreprit l'étude d'un grand nombre de réactions ou les gaz se manifestent, en suivant les circonstances de leur dégagement par des enregistrements photographiques de pressions. Dans cette voie ses recherches sur la dissociation des hydrates demeurent des modèles de précision expérimentale.

Un autre groupe de travaux a trait à la dissociation du carbonate de calcium. Cette réaction était considérée comme l'une des plus simples; elle a été, et elle est encore, prise comme exemple des réactions d'équilibre en milieu hétérogène. Louis Hackspill en révéla la complexité. Il démontra que non seulement la grosseur des cristaux intervient, mais aussi la pression totale supportée par le système, contrairement à ce qu'on peut attendre de l'application de la loi d'action des masses.

Bien d'autres travaux de chimie minérale sont à l'actif de Louis Hackspill : étude des borates de sodium, oxydation du phosphore par l'eau, préparation du siliciure de calcium. Je signalerai tout particulièrement la première préparation du bore réellement pur et cristallisé et d'une variété colloïdale de bore, ses recherches sur la préparation des nitrates alcalins à partir des chlorures, celles sur les alliages de platine et de thallium ou de plomb et celles sur les alliages de plomb et de calcium.

Pendant la guerre de 1914-1918, aux ateliers de chargement de Juvisy et de Pont-de-Claix, Louis Hackspill eut à s'occuper d'un grand nombre de questions relatives à la préparation, à la manipulation et au stockage des gaz toxiques : chlore, brome, oxychlorure de carbone, ypérite. Il imagina un procédé de séchage du chlore par la tournure de fer et un appareil pour la préparation industrielle du tétrachlorure d'étain utilisé comme fumigène. Il détermina les limites d'inflammabilité à la lumière et à l'étincelle des mélanges de chlore et d'hydrogène, évitant ainsi les dangereuses explosions qui se produisaient souvent auparavant dans les usines où la soude et le chlore sont préparés par électrolyse avec une cathode mobile en mercure.

Notre Compagnie avait reconnu très tôt la valeur des travaux de Louis Hackspill. Elle lui décerna le prix Cahours en 1911 et le prix Houzeau en 1926, puis le prix La Caze en 1932, un des plus beaux prix dont elle puisse honorer des recherches en Chimie minérale. En 1944, Louis Hackspill devint membre de la division des Académiciens libres; il fut Président de notre Académie en 1961.

Louis Hackspill avait longtemps présidé la Commission de Chimie minérale du Comité National de la Recherche Scientifique. Il avait été élu Président de la Société chimique de France en 1946. Depuis 1958 il en était Président d'honneur.

L'Académie des Sciences s'associe à la grande douleur de M[me] Louis Hackspill et exprime à sa famille sa profonde sympathie. Elle gardera le souvenir vivace de celui qui fut un savant éminent et un grand honnête homme, au sens le plus noble du terme.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

COMMISSIONS.

Par la majorité des suffrages, MM. **Francis Perrin**, **Louis Leprince-Ringuet** pour la division des sciences mathématiques et physiques; **Georges Champetier**, **Henri Bénard** pour la division des sciences chimiques et naturelles; **Jacques Tréfouël**, **Alfred Fessard** pour la section des Académiciens libres, sont élus membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats à la place d'Académicien libre vacante par la mort de M. *Gaston Ramon*.

DÉPLACEMENT DE SÉANCE.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion de la fête de l'Armistice, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 13 novembre au lieu du lundi 11.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité Secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Zoologie, par l'organe de M. **Louis Fage**, remplaçant le Doyen empêché, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Émile Roubaud* :

En première ligne..........	M. **Jacques Millot**
En deuxième ligne..........	M. **Georges Teissier**
En troisième ligne, ex æquo *et par ordre alphabétique*...	M[lle] **Germaine Cousin**
	MM. **Robert Dollfus**
	Louis Gallien
Ajouté par la Section.........	**André Lwoff**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 30 m.

R. C.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MESURE. INTÉGRATION. — *Métrique sans topologie. Définition des fonctions mesurables, non dogmatique, mais exigée par l'intégration.* Note (*) de M. **Arnaud Denjoy.**

Une école mathématique moderne définit le caractère des fonctions mesurables en telle façon que dogmatiquement elle exclut pour les espaces affranchis d'hypothèses topologiques, la possibilité d'avoir une métrique. Définition, fidèle à l'esprit de Lebesgue, des fonctions vectorielles mesurables $f(x)$, x variant dans un espace sans référence topologique.

Pour noter l'intersection, l'addition, la soustraction d'ensembles dans un même espace U, j'emploie les signes de l'algèbre élémentaire, en accord avec ma Note du 21 octobre.

Certaine école moderne, ayant pour doctrine de réduire toute notion mathématique à une structure, à un système d'axiomes nécessaires et indépendants, ce groupe enseigne que l'idée de mesure des ensembles dans un espace donné, implique l'existence d'une topologie, donc d'ensembles ouverts, fermés, etc., pour cet espace.

Cette affirmation est contenue dans la définition adoptée par l'école pour la fonction mesurable, ainsi entendue :

« Dans un espace U où il existe une métrique des ensembles, la fonction de point $f(x)$ définie sur un ensemble E, est dite *mesurable* si, à tout nombre positif ε indépendant, il correspond une fonction $k(x, \varepsilon)$ continue dans U (ou dans E ?) et telle que $f(x) - k(x, \varepsilon) = 0$, sauf au plus sur un ensemble de mesure inférieure à ε. »

Si E n'a pas de topologie, la continuité d'une fonction sur E n'a pas de sens. Dès lors, dans un espace U dépourvu de topologie, il ne saurait être défini une mesure. Car si E situé dans U était mesurable, sa fonction caractéristique, égale à 1 sur E et à 0 sur U — E, ne saurait être considérée comme mesurable, ce qui est absurde.

Cependant les caractères de la mesure énoncés par Borel, la définition des fonctions mesurables posée par Lebesgue et tout au moins pour le cas linéaire, mais dont l'extension est immédiate aux espaces les plus généraux, ne font aucun appel à des notions topologiques.

Dans l'espace U il existe une classe K d'ensembles E pour chacun desquels est défini un nombre non négatif $m(E)$ appelé *mesure* de E et soumis aux conditions suivantes : Si A, B, les E_n sont dans K (n prenant toutes les valeurs entières $\geqq 1$) : AB, $\prod E_n$ sont dans K. E taussi $A - AB$. Si A et B sont disjoints, $A + B \in K$ et $m(A + B) = m(A) + m(B)$.

Donc en tous les cas $A + B - AB \in K$. Si, les E_n étant disjoints, la série $\sum E_n$ converge,

$$E = \sum E_n \in K \qquad \text{et} \qquad m(E) = \sum m(E_n).$$

Dans ces conditions de Borel, où la topologie intervient-elle ? La nécessité pour l'espace U d'être pourvu d'une topologie est un *dogme* artificiellement imposé par l'école à ses disciples.

Sans doute tous les exemples qu'on construira pour les métriques d'ensembles seront définis à partir d'espaces topologiques. Les fonctions de Baire de tout rang transfini s'obtiennent par des séries de polynomes, donc de fonctions du type le plus élémentaire. Mais les raisonnements généraux sur les fonctions de variables réelles ne font pas intervenir le moyen d'exprimer la fonction. Avant Riemann, la dérivée d'une fonction au point a était le coefficient de $x - a$ dans le développement de Taylor autour de a. Riemann sépara l'idée de fonction de la forme analytique figurant celle-ci. La fonction n'est pas nécessairement une série de puissances $(x - a)^n$, ni même dérivable, ni même continue, quoique toute fonction pratiquement définie soit construite de pièces chacune d'espèce régulière.

Lebesgue en trouvant l'intégrale, fut conduit à cette définition : Une fonction $f(x)$ définie sur l'intervalle $a < x < b$ est dite *mesurable* si, quels que soient les nombres c, d $(c < d)$, l'ensemble

$$[a < x < b,\ c < f(x) < d]$$

est mesurable.

De cette hypothèse Lebesgue déduit que la somme, la différence, le quotient, le produit de deux fonctions mesurables est mesurable, et aussi les limites d'une suite de fonctions mesurables. Ces raisonnements étaient un peu longs et l'école dogmatique prétend les économiser en subordonnant d'autorité la métrique à la topologie.

La définition dogmatique de la fonction mesurable s'inspire de son équivalence à celle de Lebesgue dans le cas des fonctions d'une variable. C'est là un théorème dû à Lusin, et qui n'a pas été, pour cause, étendu à tous les espaces topologiques. Toute fonction mesurable selon l'école, l'est aussi selon Lebesgue. Mais l'inverse n'a pas lieu.

Le théorème de Lusin est encore vrai si le champ de définition de $f(x)$ est l'axe des x tout entier. Mais *il y a des espaces topologiques où tout voisinage a une mesure infinie et où le théorème de Lusin est faux.* Nous le montrerons ultérieurement.

L'indépendance de la métrique à l'égard de la topologie apparaîtra en deux des applications essentielles de la mesure, à savoir l'intégrale et le théorème de Vitali.

1. *L'intégrale et les fonctions mesurables.* — Il y a des mesures non négatives, l'intégrale de Stieltjes en est un exemple classique. Pour mieux préciser le sens du caractère de mesurabilité pour les fonctions, considérons des mesures vectorielles, et des intégrales vectorielles de fonctions

vectorielles. Nous envisageons l'espace U où est définie la mesure-φ, valable pour une famille K d'ensembles E; M est l'espace des mesures $\overline{m}(E)$. F est l'espace des vecteurs $\vec{f}(x)$ fonctions d'un point x de E; P sera l'espace des vecteurs parmi lesquels sera $\int_E \vec{f}\, d\vec{m}$.

Un espace V de vecteurs $\vec{v}$ normés pourra posséder diverses propriétés :

a. $\vec{v}_1$ et $\vec{v}_2$ étant quelconques dans V, $\vec{v}_1 + \vec{v}_2$, $\vec{v}_1 - \vec{v}_2$ sont définis dans V et

$$\big||v_1| - |v_2|\big| \leqq \left\{\begin{matrix}|v_1 + v_2| \\ |v_1 - v_2|\end{matrix}\right\} \leqq |v_1| + |v_2|;$$

b. Si la suite $\vec{v}_n$ vérifie la condition de Cauchy, $\vec{v}$ existe dans V tel que $|\vec{v}_n - \vec{v}|$ tend vers zéro;

c. Si $\vec{v}$ est dans V, $\alpha\vec{v}$, quel que soit α réel est dans V et

$$(\alpha\vec{v} + \beta\vec{v}) = (\alpha + \beta)\vec{v}.$$

A. *L'espace* M n'a pas à vérifier la condition *c*. Les conditions de la métrique φ sont les suivantes :

A tout ensemble E de K correspond un vecteur $\vec{m}(E)$ de M et un nombre non négatif $\mu(E)$, *mesure absolue* de E :

1° $\mu(E) \geqq |\vec{m}(E)|$; si $\mu(E) = 0$ $\big($donc $\vec{m}(E) = 0\big)$, tout $E' \subset E$ est mesurable et $\mu(E') = 0$.

Si E est indécomposable en deux ensembles de mesure-φ définie et non nulle, $\mu(E) = |\vec{m}(E)|$.

Si E est la réunion des ensembles $E_1, \ldots, E_n$ en nombre fini, tous de mesure non nulle, $\mu(E)$ est la borne stricte supérieure des sommes $\sum |m(E_i)|$. En conséquence, la mesure $\mu(E)$ possède l'additivité complète.

2° Si $\vec{m}_1 = \vec{m}(E_1)$ et $\vec{m}_2 = \vec{m}(E_2)$ sont les mesures de deux ensembles E_1, E_2 de K, $\vec{m}(E_1 E_2)$ existe. Si $E_1 E_2 = \varnothing$, $\vec{m}_1 + \vec{m}_2$ existe dans M (condition *a*, sous réserves) et

$$\vec{m}(E_1) + \vec{m}(E_2) = \vec{m}(E_1 + E_2).$$

De même, si $E_1 \supset E_2$, $\vec{m}_1 - \vec{m}_2$ est dans M (id.) : dans tous les cas $\vec{m}_1 + \vec{m}_2 - \vec{m}(E_1 E_2)$ est dans M. Si $E = \sum E_n$, les ensembles E_n de K étant disjoints, et si la série $\sum \mu(E_n)$ converge, le vecteur $\vec{m}(E)$ existe dans M et que $\left|\vec{m}(E) - \sum_1^n \vec{m}(E_i)\right|$ tend vers zéro (condition *b*, sous réserves) : $E \in K$.

Si $\sum \mu(E_n) = \infty$, E n'appartient pas à K. Nous dirons que E est *dénombrablement mesurable* au sens de la mesure-φ.

B. *L'espace* F des vecteurs $\vec{f}$ est topologique. Il vérifie les trois conditions *a*, *b*, *c* de V. En outre, il est *séparable*. Il existe dans F une infinité dénombrable de vecteurs $\vec{d}_i \left(i \geq 0, \vec{d}_0 = \vec{0}\right)$ tels que, $g\left(\vec{d}_i, r\right)$ ou $g_i(r)$ étant la quasi-sphère ouverte $\left|\vec{f} - \vec{d}_i\right| < r$, $\sum_i g_i(r) = F$, quel que soit r, nombre positif. Nous réduisons la suite $g_i(\omega)$ à $g'_n(\omega)$ en retranchant pour $i \geq 1$, $\sum_0^{i-1} g_k(\omega)$ de $g_i(\omega)$. Les $g'_n(\omega)$ sont disjoints, le diamètre de chacun est inférieur à 2ω et $F = \sum g'_n(\omega)$.

C. *L'espace* P. — Il sera formé de vecteurs $\vec{p} = \vec{p}\left(\vec{f}, \vec{m}\right)$; ce vecteur $\vec{p}$ est, par une opération arbitrairement convenue, le « produit » dans P du vecteur $\vec{m}$ quelconque dans M par le vecteur $\vec{f}$ quelconque dans F; P présente les caractères *a*, *b*, *c* de V. Il est, en outre, assujetti à ces conditions :

1° $\left|\vec{p}\left(\vec{f}, \vec{m}\right)\right| \leq \left|\vec{f}\right| . \left|\vec{m}\right|$;

2° $\vec{p}$ est linéaire en $\vec{f}$; *a* et *b* étant deux nombres quelconques de R et les vecteurs $\vec{f}_1$, $\vec{f}_2$ étant dans F (il en est dès lors ainsi de $a\vec{f}_1 + b\vec{f}_2$) :

$$\vec{p}\left(a\vec{f}_1 + b\vec{f}_2, \vec{m}\right) = a\vec{p}\left(\vec{f}_1, \vec{m}\right) + b\vec{p}\left(\vec{f}_2, \vec{m}\right).$$

3° $\vec{p}_n$ étant $\vec{p}\left(\vec{f}_n, \vec{m}_n\right)$ et si $\sum \left|\vec{f}_n\right| . \left|\vec{m}_n\right|$ converge, le vecteur limite de $\sum_1^n \vec{p}_i$ est dans P.

L'intégrale. — Soit $\vec{f}(x)$ un vecteur de F défini en tout point x de l'ensemble E situé dans U : On suppose $\vec{f}$ constant sur toute partie de E indécomposable (en parties de mesure-φ non nulle), puis *mesurable*-φ au sens suivant fidèle à l'esprit de Lebesgue : *Tout ensemble* $\left[x \in E, \vec{f}(x) \in g\left(\vec{d}, r\right)\right]$ *est mesurable*-φ. Une restriction doit être introduite si $\mu(E) = \infty$, E étant dénombrablement mesurable. On doit supposer $\vec{d} \neq \vec{0}$ et $r < \left|\vec{d}\right|$. Ainsi, quand U est l'axe des x et F celui des nombres réels f, si E est de longueur infinie, on divise en $f > 0$ et $f < 0$ et l'on considère les ensembles $(c < d)$

$$x \in E, \qquad [f(x) - c][d - f(x)] > 0, \qquad \text{avec} \quad cd > 0.$$

$\vec{f}(x)$ *sera dit intégrable-*φ *sur* E *si l'intégrale* $\int_E |\vec{f}|\, d\mu$ *existe* (est finie). On dira même plus précisément, et toujours dans l'esprit de Lebesgue, que $\vec{f}$ est sommable-φ sur E.

Dans chaque $g'_n(\omega)$ prenons indifféremment un vecteur $\vec{\eta}_n$. Tout ensemble $[x \in E, \vec{f}(x) \in g'_n(\omega)]$ est mesurable. Soit $\vec{m}_n$ sa mesure. La somme $\sum \vec{p}(\vec{\eta}_n, \vec{m}_n)$ converge et tend, avec ω infiniment petit, vers un vecteur limite, indépendant du choix des $\vec{d}_i$, des $\vec{\eta}_n$ (comme on le voit par le morcellement mutuel de deux divisions g'_n différentes). *Cette limite est l'intégrale* $\int_E \vec{f}\, d\vec{m}$.

Si $\mu(E) = \infty$, il faut intégrer d'abord sur l'ensemble $x \in E$, $|\vec{f}| > \alpha > 0$, α étant invariable. Après quoi on fait tendre α vers zéro.

Je ne pense pas que les dogmatiques osent rejeter cette définition de l'intégrale pour la raison que l'espace U contenant le champ d'intégration E n'a été soumis à aucune condition topologique. Mais, en l'absence d'une topologie définie dans U, ou si la fonction $k(x, \varepsilon)$ n'existe pas, *la fonction* $\vec{f}$, *sommable sur* E, *ne sera pas mesurable au sens de l'école.*

Propriétés des fonctions vectorielles $\vec{f}$ de F, *mesurables-*φ. — D'après la condition de mesurabilité et les caractères boréliens de la mesure-φ, quel que soit dans F l'ensemble B déduit des $g(\vec{d}, r)$ par additions, soustractions, passages à la limite, l'ensemble $[x \in E, \vec{f}(x) \in B]$ est mesurable-φ.

La somme $\vec{f} = \vec{f}^1 + \vec{f}^2$ *de deux fonctions mesurables-*φ *est mesurable-*φ.

O étant un ensemble ouvert quelconque dans F, soit $e(\vec{f}, O)$ ou simplement $e(O)$, l'ensemble $[x \in E, \vec{f}(x) \in O]$. Je dis que $e(O)$ est mesurable. En effet, soient respectivement $e^1_i(\omega)$, $e^2_k(\omega)$ les ensembles

$$(x \in E), \qquad \vec{f}^1(x) \in g_i(\omega), \qquad \vec{f}^2(x) \in g_k(\omega).$$

Soit $e_{i,k}(\omega)$ l'ensemble, s'il existe, $e^1_i(\omega)\, e^2_k(\omega)$; $e_{i,k}(\omega)$ est mesurable. $N(\omega)$ désignant l'ensemble des couples (i, k) vérifiant cette condition : l'hypothèse double $\vec{f}' \in g_i(\omega)$ et $\vec{f}'' \in g_k(\omega)$ entraîne $\vec{f}' + \vec{f}'' \in O$; alors

$$e(O, \omega) = \sum_N e_{i,k}(\omega) \subset e(O),$$

et $e(O, \omega)$ est mesurable. Je dis que $e(O) = \sum_\omega e(O, \omega)$. Soit x un point de $e(O)$; O étant ouvert et $\vec{f}(x_0)$ étant dans O, r positif existe tel que $g[\vec{f}(x_0), r]$ soit dans O. Alors si

$$\vec{f}^1(x_0) \in g_j\left(\frac{r}{4}\right), \qquad \vec{f}^2(x_0) \in g_h\left(\frac{r}{4}\right),$$

le couple (j, h) est dans $N(r/4)$ et $e(O, r/4)$ contient $\vec{f}(x_0)$. Donc si ω_n tend vers zéro, $e(O) = \sum e(O, \omega_n)$; $e(O)$ est mesurable.

Une fonction $\vec{f}(x)$ limite de fonctions $\vec{f}_n(x)$ mesurables est mesurable. Car l'ensemble $e(\vec{f}, O) = \sum_p \prod_{n>p} e(\vec{f}_n, O)$.

Pour la mesurabilité du *produit*, il faut supposer défini dans F un vecteur produit $\vec{f}^1 \times \vec{f}^2 = \vec{f}^2 \times \vec{f}^1$, continu et linéaire en chacun des deux facteurs, dans toute l'étendue de F, et borné avec $|\vec{f}_1| + |\vec{f}_2|$ (comme c'est le cas si F est l'ensemble des réels).

Pour ma part, je trouve ces raisonnements simples. Les dogmatiques les ont jugés fastidieux, et pour les ignorer, ils n'admettent pas le caractère adopté par Lebesgue pour les fonctions mesurables. Leurs disciples savent-ils l'équivalence des deux définitions pour les fonctions numériques d'une variable ? En suivent-ils la démonstration donnée par Lusin ?

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(*Département de Mathématiques, Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques sur la transformation tumorale des tissus de Tabac cultivés* in vitro. Note (*) de Mmes **Ivone Duarte**, **Geneviève Spangersberg** et M. **Roger Gautheret**.

Les tissus de Tabac cultivés dans un milieu contenant une auxine et de la kinétine ne subissent pas la transformation tumorale (ou phénomène d'anergie) qu'ils manifestent lorsqu'on les traite seulement par de l'auxine. La transformation tumorale provoquée par l'auxine ne résulte donc pas d'une action spécifique de cette substance mais elle est due au déséquilibre hormonal que détermine son excès par rapport à la kinétine.

On sait [(1), (2)] qu'en soumettant des tissus végétaux à l'action d'acide indolylacétique, ou auxine, qui est une hormone de croissance, ceux-ci peuvent, à la longue, subir une transformation tumorale caractérisée par le fait qu'ils produisent des tumeurs par greffage (3) sur des plantes saines et perdent leur sensibilité à l'égard des auxines. A cette cancérisation provoquée par les auxines, nous avons donné le nom d'anergie (4).

On a cru jadis qu'il s'agissait d'une transformation spécifique provoquée par l'action prolongée des auxines, ou d'un phénomène spontané intervenant au cours de la prolifération, l'auxine n'étant utile que pour entretenir celle-ci.

Or, dans le cas des cellules animales, les hormones capables d'exercer une action cancérogène, comme la folliculine, l'hormone thyréotrope hypophysaire, etc., n'agissent pas d'une manière spécifique, mais provoquent par leur excès des déséquilibres des interactions hormonales normales, déséquilibres qui conduisent au processus de cancérisation.

Il paraissait intéressant de rechercher si, dans le cas des cellules végétales, la cancérisation provoquée par un excès d'auxine ne résulterait pas également d'un déséquilibre hormonal plutôt que d'une action spécifique. Cette idée nous a été suggérée par l'état actuel de nos connaissances sur les facteurs de la prolifération des cellules végétales, particulièrement de celles de Tabac. On sait que la multiplication des cellules de Tabac exige l'intervention de deux facteurs : une auxine, par exemple l'acide indolylacétique, et la kinétine (6-furfurylaminopurine), ou une substance analogue, appartenant au groupe général des kinines (5). Le parenchyme médulaire qui ne contient ni auxine ni kinine ne peut proliférer que sous l'action conjuguée de ces deux substances. Par contre le xylème peut se développer dans un milieu contenant seulement de l'auxine (6) car il renferme un peu de kinine. Mais, si l'on repique les cultures dans un milieu contenant de l'auxine, la prolifération cesse au bout de quelques mois, ce qu'on peut expliquer en admettant que les colonies tissulaires doivent être incapables d'élaborer une kinine *in vitro*. Il arrive cependant que quelques colonies cultivées en présence d'auxine subissent le phénomène d'anergie; elles deviennent alors capables de se développer sans aucune

substance stimulante ([6]) et donnent des tumeurs par greffage ([3]). En s'inspirant des résultats recueillis sur la cellule animale on peut penser que la cancérisation ainsi obtenue n'est pas due à une action spécifique de l'auxine mais à son excès par rapport à la kinine dont les tissus sont privés.

Si cette hypothèse est exacte, l'action cancérogène manifestée par l'auxine doit pouvoir être combattue en l'associant à de la kinétine. Nous avons entrepris de la vérifier expérimentalement en opérant de la manière suivante :

Des fragments de tiges de Tabac ont été cultivés dans un milieu constitué par de la solution de Knop additionnée des microéléments de la solution de Heller, de gélose, de glucose, de thiamine (10^{-6}) et de kinétine (3.10^{-7} ou 10^{-6}) associée à de l'acide indolylacétique (3.10^{-7}) ou à de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique (10^{-7}).

Dans ces conditions, les explantats ont proliféré d'une manière exubérante pour donner des cals volumineux qui ont pu être repiqués avec succès. Alors que dans des milieux ne contenant que de l'auxine, la plupart des cellules dégénéraient au bout de trois ou quatre repiquages, nous avons constaté que la prolifération des souches cultivées en présence d'auxine et de kinétine se poursuivait sans fléchir. D'autre part les colonies conservaient un aspect normal : elles demeuraient fermes et opaques et ne devenaient jamais friables et translucides comme dans le cas des tissus anergiés.

A la fin de la première année de culture, quelques colonies ont été transférées dans un milieu dépourvu d'auxine et de kinétine. Leur prolifération a cessé presque immédiatement et elles se sont nécrosées en moins d'un mois. La répétition de cette expérience, une année plus tard, a fourni des résultats identiques.

Nous avons alors réalisé des expériences de greffes : les greffons étaient constitués par des fragments de colonies ayant été cultivées en présence de 3.10^{-7} de kinétine et 3.10^{-7} d'acide indolylacétique ou de 10^{-6} de kinétine et 10^{-7} d'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique. Ils ont été placés au contact du cambium de jeunes pieds de Tabac selon la technique classique ([3]), maintenus par des ligatures et protégés de la dessiccation par une feuille de polyéthylène. Ces greffons, au nombre de 38, n'ont manifesté aucune activité et se sont nécrosés peu à peu à l'exception de l'un d'eux qui a produit une tumeur chétive.

Des témoins réalisés en greffant des tissus anergiés, ont par contre produit de volumineuses tumeurs dans la proportion de 14 sur 21. Les greffons n'ayant pas fourni de tumeurs s'étaient mal soudés et avaient donc dû dégénérer par suite d'une déficience nutritive.

En définitive, cette expérience démontre que les tissus de Tabac cultivés dans un milieu contenant à la fois de la kinétine et une auxine ne subissent pas de transformation tumorale mais demeurent normaux.

La transformation tumorale ou phénomène d'anergie qui s'opère au cours de la culture prolongée des tissus dans un milieu contenant de l'auxine n'est donc pas due à une action spécifique de cette substance mais au déséquilibre hormonal provoqué par son excès par rapport à la kinine qui lui est associée dans la plante normale.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) R. J. GAUTHERET, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 24, 1942, p. 13-41.
(2) R. J. GAUTHERET, *Vierteljahrschr. Naturforsch. Gesellsch.*, Zürich, 95, 1950, p. 73-88.
(3) P. LIMASSET et R. J. GAUTHERET, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2043.
(4) R. J. GAUTHERET, *Rev. Gén. Bot.*, 62, 1955, p. 5-112.
(5) N. K. DAS, K. PATAU, et F. SKOOG, *Physiol. Plant.*, 9, 1956, p. 640-651.
(6) G. MOREL, *Thèse*, Paris, 112 pages et *Ann. Épiphyt.*, nouv. série, 14, 1948, p. 123-234.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

TOPOLOGIE. — *Topologies sur un vectoriel hermitien non dégénéré* [1]. Note [*] de M. GUY NOËL, présentée par M. Jean Leray.

Le théorème 2 énoncé à la fin de cette Note est une généralisation du théorème 1 ci-dessous, réciproque du théorème de Fischer-Riesz :

THÉORÈME 1. — *Si la topologie métrique d'un vectoriel préhilbertien est compatible avec le produit scalaire, alors le vectoriel est hilbertien.*

DÉFINITION 1. — Nous désignerons par E et nous appellerons *vectoriel hermitien* un vectoriel sur le corps K des nombres réels ou complexes, muni de la structure définie par la donnée d'un *produit scalaire sesquilinéaire hermitien*, c'est-à-dire d'une application

$$\langle \cdot, \cdot \rangle : \quad E \times E \to K : \quad (x, y) \to \langle x, y \rangle$$

qui satisfait à

$$P1: \quad \forall x, y \in E: \quad \langle x, y \rangle = \overline{\langle y, x \rangle};$$
$$P2: \quad \forall x, y, z \in E, \quad \forall a, b \in K: \quad \langle ax + by, z \rangle = a\langle x, z \rangle + b\langle y, z \rangle.$$

Si, de plus, le produit scalaire remplit la condition

$$P3: \quad (\forall x \in E: \quad \langle x, y \rangle = 0) \quad \Rightarrow \quad y = 0,$$

alors, le vectoriel hermitien E est dit *non dégénéré*.

Appelons E_1 le vectoriel sur K obtenu en munissant le groupe additif E, + de la multiplication externe : $a \star x = \bar{a}.x$, où $a \in K$, $x \in E$ et où $\bar{a}$ est égal à a si K = R, au complexe conjugué de a si K = C.

Dire que E est un vectoriel hermitien non dégénéré signifie alors que les vectoriels E et E_1 sont en dualité [([2]), chap. IV, § 1, n° 1 ou ([3]), chap. IV, § 20, n° 2]. Nous pouvons donc appliquer la théorie de la dualité à l'étude des vectoriels hermitiens non dégénérés. En particulier, nous pouvons définir sur E une topologie faible $\mathfrak{T}_0(E)$, une topologie de Mackey $\mathfrak{T}_1(E)$ et une topologie forte $\mathfrak{T}_2(E)$.

DÉFINITION 2. — On dit qu'une topologie $\mathfrak{T}$ est *compatible avec le produit scalaire* si et seulement si $\mathfrak{T}$ est plus fine que $\mathfrak{T}_0(E)$ et moins fine que $\mathfrak{T}_1(E)$.

Le dual topologique de E muni d'une topologie compatible avec le produit scalaire est identifié au vectoriel E_1.

DÉFINITION 3. — Un sous-vectoriel S de E est dit *complet par projection dans* E si et seulement si

$$E = S \oplus S', \qquad \text{où } S' = \{y \in E \mid \forall x \in S : \langle x, y \rangle = 0\},$$

Si le sous-vectoriel S de E est complet par projection dans E, alors

$$\forall x \in E, \quad \exists x_S \in S, \quad \forall y \in S : \langle y, x \rangle = \langle y, x_S \rangle,$$

x_S est la projection de x sur S; le projecteur $x \to x_S$ est désigné par p_S.

DÉFINITION 4. — Un sous-vectoriel S de E sera dit *préhilbertien* si et seulement si

$$(\forall x \in S : x \neq 0 \Rightarrow \langle x, x \rangle > 0) \qquad \text{ou} \qquad (\forall x \in S : x \neq 0 \Rightarrow \langle x, x \rangle < 0).$$

Il est clair qu'un sous-vectoriel préhilbertien est muni d'une topologie métrique. Nous désignerons par $\mathcal{Q}$ l'ensemble des sous-vectoriels de E préhilbertiens et complets par projection dans E.

Nous définirons encore les topologies $\mathcal{T}_3$ (E) et $\mathcal{T}_4$ (E) :

DÉFINITION 5. — Nous désignons par $\mathcal{T}_3$ (E) la topologie localement convexe la moins fine sur E telle que tous les projecteurs p_L ($L \in \mathcal{Q}$) soient continus, tout sous-vectoriel $L \in \mathcal{Q}$ étant considéré muni de sa topologie métrique.

DÉFINITION 6. — Nous désignons par $\mathcal{T}_4$ (E) la topologie localement convexe la plus fine sur E telle que toutes les injections canoniques des $L \in \mathcal{Q}$ dans E soient continues, tout sous-vectoriel $L \in \mathcal{Q}$ étant considéré muni de sa topologie métrique.

Si le vectoriel E est lui-même préhilbertien, les topologies $\mathcal{T}_3$ (E) et $\mathcal{T}_4$ (E) coïncident toutes deux avec la topologie métrique de E.

On a alors les propositions suivantes :

(1) $\mathcal{T}_3$ (E) est plus fine que $\mathcal{T}_0$ (E) et moins fine que $\mathcal{T}_2$ (E);

(2) $\mathcal{T}_4$ (E) est plus fine que $\mathcal{T}_0$ (E);

(3) $\mathcal{T}_3$ (E) est compatible avec le produit scalaire si et seulement si tout sous-vectoriel préhilbertien complet par projection dans E est hilbertien;

(4) Si $\mathcal{T}_3$ (E) est compatible avec le produit scalaire, alors $\mathcal{T}_4$ (E) est plus fine que $\mathcal{T}_2$ (E).

DÉFINITION 7. — Le vectoriel E sera appelé *parahilbertien* si et seulement si les topologies $\mathcal{T}_3$ (E) et $\mathcal{T}_4$ (E) sont compatibles avec le produit scalaire. Un vectoriel parahilbertien sera toujours considéré comme muni de la topologie $\mathcal{T}_4$ (E).

Les espaces du type (J) [(⁴)] sont des espaces parahilbertiens.

THÉORÈME 2. — *Si* E *est un espace parahilbertien, alors :*

a. $\mathfrak{G}_0(E) \subset \mathfrak{G}_3(E) \subset \mathfrak{G}_1(E) = \mathfrak{G}_2(E) = \mathfrak{G}_4(E)$;

b. E *est réflexif, bornologique, complet, tonnelé et faiblement quasi-complet.*

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) Ce travail a été effectué sous la direction de M. le Professeur Papy, au F. N. R. S. (Belgique).

(2) N. BOURBAKI, *Espaces vectoriels topologiques*, Hermann, Paris, 1953, 1955.

(3) G. KÖTHE, *Topologische lineare Räume*, Springer, 1960.

(4) GINZBOURG et IOKHVIDOV, *Usp. Mat. Nauk.*, 17, n° 4 (106), 1962, p. 3-56.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Parties compactes d'un espace de fonctions continues à support compact.* Note (*) de M. **Adrien Douady**, présentée par M. Gaston Julia.

X étant un espace localement compact, une partie bornée A de $\mathcal{K}(X)$ sera dite strictement bornée si les fonctions de A ont leurs supports contenus dans un compact fixe. Nous montrons ici que pour certains espaces X, non paracompacts, il existe dans $\mathcal{K}(X)$ des parties compactes convexes non strictement bornées.

Pour toute partie compacte K de X, on note $\mathcal{K}(X, K)$ l'espace vectoriel des fonctions continues sur X à support contenu dans K, à valeurs réelles, muni de la topologie de la convergence uniforme. L'espace

$$\mathcal{K}(X) = \bigcup \mathcal{K}(X, K)$$

est muni de la topologie localement convexe limite inductive.

1. La topologie de $\mathcal{K}(X)$ pour certains espaces localement compacts non compacts. — Dans ce qui suit Y désignera un espace localement compact dénombrable à l'infini, (Y_n) sera une suite croissante de compacts de Y telle que tout compact de Y soit contenu dans l'un des Y_n. Soit $\check{Y}$ le compactifié de Čech de Y, l'espace $\mathcal{C}(\check{Y})$ des fonctions continues réelles sur $\check{Y}$ s'identifie à l'espace $\mathcal{C}_B(Y)$ des fonctions bornées sur Y. Le support supp (f) de toute fonction $f \in \mathcal{C}(\check{Y})$ est la fermeture dans $\check{Y}$ de l'ensemble des points $y \in Y$ tels que $f(y) \neq 0$. Si Z_0 et Z_1 sont deux fermés disjoints dans Y, leurs fermetures $\overline{Z}_0$ et $\overline{Z}_1$ dans $\check{Y}$ sont disjointes.

Proposition 1. — *Soient* $\omega \in \check{Y} - Y$ *et* $X = \check{Y} - \{\omega\}$. *La topologie de* $\mathcal{K}(X)$ *n'est autre que la topologie de la convergence uniforme.*

Démonstration. — Notons u la norme de la convergence uniforme sur $\mathcal{K}(X)$, soit V un voisinage convexe équilibré de 0 dans $\mathcal{K}(X)$, v sa jauge. On va montrer, en raisonnant par l'absurde, qu'il existe un nombre c tel que $v \leq cu$.

Supposant qu'il n'en soit pas ainsi, nous allons construire par récurrence une suite (f_n) de fonctions de $\mathcal{K}(X)$ telle que

$$(1) \qquad \begin{cases} u(f_n) \leq 1, \quad v(f_n) \geq n, \quad \operatorname{supp}(f_n) \cap Y_n = \emptyset, \\ \operatorname{supp}(f_n) \cap \operatorname{supp}(f_k) = \emptyset \quad \text{pour} \quad k < n. \end{cases}$$

Les f_i ayant été construites pour $i < n$, posons

$$K_n = Y_n \cup \bigcup_{k<n} \operatorname{supp}(f_k),$$

et soit L_n un ouvert relativement compact dans X contenant K_n. Il existe une constante C_n telle que $v(g) \leq C_n\, u(g)$ pour toute fonction g à support dans L_n. Soit $h_n \in \mathcal{K}(X)$ une fonction telle que

$$u(h_n) \leq 1, \qquad v(h_n) \geq n + C_n.$$

On peut mettre h_n sous la forme $f_n + g_n$, avec

$$\mathrm{supp}(f_n) \subset X - K_n, \qquad \mathrm{supp}\, g_n \subset L_n, \qquad u(f_n) \leq 1, \qquad u(g_n) \leq 1,$$

ce qui entraîne $v(g_n) \leq C_n$ et $v(f_n) \geq n$. La fonction f_n ainsi construite satisfait aux conditions requises.

Pour $i = 0$ ou 1, posons

$$Z_i = \bigcup (Y \cap \mathrm{supp}(f_{2n+i})).$$

Z_0 et Z_1 sont deux fermés disjoints de Y, donc l'un d'eux est relativement compact dans X. Pour celui-là la topologie de $\mathcal{K}(X)$ coïncide avec la topologie de la convergence uniforme sur $\mathcal{K}(X, \overline{Z}_i)$, ce qui est en contradiction avec les relations (1); d'où la proposition.

Remarque. — La droite transfinie jouit d'une propriété analogue, mais ne permet pas de construire les contre-exemples que nous avons en vue.

Corollaire. — *Prenons* $Y = \{1, 2, \ldots\}$. *Il existe dans* $\mathcal{K}(X)$ *une partie compacte non strictement bornée et une suite de Cauchy non convergente. La topologie de la convergence vague ne coïncide pas sur le cône* $\mathcal{M}^+(X)$ *des mesures positives sur* X *avec la topologie de la convergence uniforme sur les parties compactes de* $\mathcal{K}(X)$.

Pour tout $n \in Y$, soit $e_n \in \mathcal{K}(X)$ la fonction définie par $e_n(n) = 1$, $e_n(x) = 0$ si $x \neq n$. D'après la proposition 1, les fonctions $(1/n)\, e_n$ tendent vers zéro dans $\mathcal{K}(X)$. L'ensemble A formé de 0 et des $(1/n)\, e_n$ est compact mais non strictement borné. La suite (f_n), où $f_n = \sum_{1}^{n} (1/k)\, e_k$ est une suite de Cauchy non convergente dans $\mathcal{K}(X)$. Le filtre des voisinages de ω dans $\check{Y}$ induit sur Y un ultrafiltre Ω. Suivant cet ultrafiltre, la famille de mesures positives $(n\varepsilon_n)$ tend vers zéro uniformément sur tout ensemble strictement compact de $\mathcal{K}(X)$, mais ne tend pas vers zéro uniformément sur l'ensemble compact A.

2. Ensembles compacts convexes. — On remarquera que l'ensemble A que nous avons construit n'est pas convexe et que son enveloppe convexe fermée dans $\mathcal{K}(X)$ n'est pas compacte.

Proposition 2. — *Soit* E *un espace localement compact admettant une partie dénombrable partout dense* N. *Alors tout compact convexe de* $\mathcal{K}(E)$ *est strictement borné.*

Démonstration. — Soit A un compact convexe de $\mathcal{K}$ (E), et soit G l'ensemble des $x \in E$ tels qu'il existe une fonction $f \in A$, avec $f(x) \neq 0$: c'est un ouvert. Pour tout $x \in G \cap N$, l'ensemble H_x des $f \in A$ telles que $f(x) = 0$ est la trace sur A d'un hyperplan fermé de $\mathcal{K}$ (X) ne contenant pas A, c'est donc un fermé d'intérieur vide dans A. D'après le théorème de Baire, il existe une fonction $g \in A$ telle que $g(x) \neq 0$ pour tout $x \in G \cap N$, soit

$$K = \operatorname{supp}(g) \supset \overline{G \cap N} = \overline{G}.$$

Il en résulte que pour tout $f \in A$, $\operatorname{supp}(f) \subset K$, ce qui démontre la proposition.

Proposition 3. — *Soit* E *un espace localement compact. Toute partie compacte convexe* A *de* $\mathcal{K}$ (E) *formée de fonctions* $\geqq 0$ *est strictement bornée.*

Démonstration. — Posons $s(x) = \sup_{f \in A} f(x)$: c'est une fonction continue sur E, tendant vers zéro à l'infini. Soit K_n l'ensemble des $x \in E$ tels que $s(x) \geqq 1/n$. Le compact K_n est recouvert par les ouverts $G(f) = \{x \mid f(x) > 0\}$, donc on peut trouver un nombre fini de fonctions $f_{n,i}$ $(1 \leqq i \leqq p_n)$ telles que $\bigcup_{1 \leqq i \leqq p_n} G(f_{n,i})$ recouvre K. Alors

$$f_n = \frac{1}{p_n} \sum_{i=1}^{p_n} f_{n,i} \quad \text{vérifie } G(f_n) \supset K_n \qquad \text{et} \qquad f = \sum_{1}^{\infty} \frac{1}{2^n} f_n \in A \quad \text{vérifie } G(f) = G(s).$$

Il en résulte que les fonctions de A ont toutes leur support contenu dans le compact $K = \operatorname{supp}(f) = \overline{G(f)}$, ce qui démontre la proposition.

3. Un ensemble compact convexe non strictement borné. — Soient $I = [-1, +1]$, muni de la topologie ordinaire; $\tilde{I} = I^2$, muni de l'ordre lexicographique et de la topologie de cet ordre : c'est un compact. La première projection $\pi : \tilde{I} \to I$ est continue; pour chaque point $x \in I$, $\pi^{-1}(x)$ est un fermé d'intérieur non vide de $\tilde{I}$. Pour tout n, soit $D^n \subset I_n$ la boule unité euclidienne, et soit $\tilde{D}^n$ l'image réciproque de D^n par $\pi : \tilde{I}_n \to I^n$.

Soit A_n l'ensemble des fonctions $f \in \mathcal{C}(D^n)$ de la forme

$$f(x) = \alpha(\|x\|^2 - 1) + \beta(x), \qquad \text{où} \quad \alpha \in \left[-\frac{1}{n}, \frac{1}{n}\right],$$

et β une forme linéaire sur $\mathbf{R}^n$ telle que $\|\beta\| \leqq 1/n$. L'ensemble A_n est un convexe compact dans $\mathcal{C}(D^n)$ et jouit de la propriété suivante : si $f_1, \ldots, f_n$ sont des éléments de A_n, il existe un point $x \in D^n$ tel que $f_1(x) = \ldots = f_n(x) = 0$.

L'ensemble $\tilde{A}_n \subset \mathcal{C}(D^n)$ des fonctions $\tilde{f} = f \circ \pi$, avec $f \in A_n$ est un convexe compact jouissant de la propriété suivante : quelles que soient

les fonctions $f_1, \ldots, f_n \in \tilde{A}_n$, il existe un ouvert non vide dans $\tilde{D}^n$ sur lequel elles s'annulent simultanément; par contre, on peut trouver $n+1$ fonctions $f_1, \ldots, f_{n+1} \in \tilde{A}_n$ telles qu'il n'existe aucun point où elles s'annulent simultanément.

Soit Y la somme topologique des $\tilde{D}^n$, $\check{Y}$ son compactifié de Čech, et soit $A \subset \mathcal{C}(\check{Y})$ l'ensemble des fonctions dont la restriction à $\tilde{D}^n$ appartient à $\tilde{A}_n$ pour tout n. C'est un compact convexe dans l'espace $\mathcal{C}(\check{Y})$, muni de la topologie de la convergence uniforme.

Pour $f_1, \ldots, f_n \in A$, soit $W(f_1, \ldots, f_n) \subset Y$ l'intérieur de l'ensemble des points x tels que $f_1(x) = \ldots = f_n(x) = 0$. L'ensemble $W(f_1, \ldots, f_n)$ rencontre tous les $\tilde{D}^p$, avec $p \geqq n$, en particulier il n'est pas vide, et les ouverts de la forme $W(f_1, \ldots, f_n)$ forment une base d'un filtre $\mathfrak{W}$. Soit $\omega \in \check{Y} - Y$ un point tel que le filtre induit sur Y par le filtre des voisinages de ω soit plus fin que $\mathfrak{W}$, et posons $X = \check{Y} = \{\omega\}$.

D'après la proposition 1, la topologie sur $\mathcal{K}(X)$ n'est autre que la topologie de la convergence uniforme, et par construction de ω, on a $A \subset \mathcal{K}(X)$. C'est un compact convexe de $\mathcal{K}(X)$, mais il n'est pas strictement borné, car $\bigcup_{f \in A} \operatorname{supp}(f) \supset Y$.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(15, *rue André Chénier, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Sur une méthode pour obtenir l'intégrale de Cauchy des systèmes en involution de Darboux-Lie.* Note (*) de M. **Borivoj Rachajsky**, transmise par M. Henri Villat.

Il s'agit, dans cette Note, de faire une application des systèmes de Charpit pour obtenir l'intégrale de Cauchy des systèmes en involution de Darboux-Lie.

Charpit a jadis présenté à l'Académie des Sciences de Paris, en 1784, ses recherches concernant une espèce spéciale de systèmes d'équations quasi linéaires aux dérivées partielles du premier ordre à plusieurs fonctions inconnues; (le Mémoire de Charpit n'a pas été publié). Ces recherches ont exercé une grande influence sur l'évolution de la théorie des équations aux dérivées partielles [1]. Les propriétés des systèmes de Charpit ou — on peut aussi les nommer — *des systèmes d'équations aux membres principaux égaux* ont été étudiées par N. Saltykow [2] et R. Courant [3].

R. Courant [3] a utilisé la théorie des systèmes de Charpit pour établir une méthode nouvelle des caractéristiques pour l'équation générale aux dérivées partielles du premier ordre

$$F(x_1, \ldots, x_n, u, u_{x_1}, \ldots, u_{x_n}) = 0. \tag{1}$$

Pour cela il a associé à l'équation (1) le système de Charpit

$$\left\{\begin{aligned} &\sum_{s=1}^{n} \frac{\partial F}{\partial p_s}\frac{\partial p_i}{\partial x_s} + \frac{\partial F}{\partial u}p_i + \frac{\partial F}{\partial x_i} = 0 \qquad (i=1, 2, \ldots, n),\\ &\sum_{s=1}^{n} \frac{\partial F}{\partial p_s}\frac{\partial u}{\partial x_s} - \sum_{s=1}^{n}\frac{\partial F}{\partial p_s}p_s = 0 \end{aligned}\right. \tag{2}$$

et de même aussi, grâce au système (2), le système équivalent des caractéristiques

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial F}{\partial p_i}, \qquad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial F}{\partial x_i} - p_i\frac{\partial F}{\partial u}, \qquad \frac{du}{dt} = \sum_{s=1}^{n} p_s\frac{\partial F}{\partial p_s} \tag{3}$$

et il a fait la conclusion suivante :

Un problème initial convenablement choisi pour le système de Charpit (2) est équivalent au problème correspondant de Cauchy de l'équation (1). Cette conclusion offre une base nouvelle pour résoudre le problème de Cauchy relatif à l'équation (1) à l'aide des équations des caractéristiques (3).

M. R. Sauer a aussi souligné le rôle important des systèmes des équations quasi linéaires aux dérivées partielles du premier ordre à plusieurs fonctions inconnues, ces systèmes à *n-termes* sont d'une forme plus générale que celles de Charpit, indiquant la liaison intime entre le problème initial des équations aux dérivées partielles du premier ordre ou des systèmes des équations aux dérivées partielles d'ordre supérieur et le problème initial des systèmes correspondants d'équations quasi linéaires [4].

Dans cette Note, nous traitons un problème analogue concernant un système d'équations aux dérivées partielles du second ordre en involution de Darboux-Lie :

$$(4)\qquad r + f(x, y, z, p, q, s) = 0, \qquad t + F(x, y, z, p, q, s) = 0$$

sous les conditions

$$f_s F_s = 1 \qquad D_y f = f_s D_x F.$$

On peut associer au système (4) un système de Charpit de la forme suivante :

$$(5)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial z}{\partial x} + f_s \dfrac{\partial z}{\partial y} = p + f_s q, & \dfrac{\partial r}{\partial x} + f_s \dfrac{\partial r}{\partial y} + \mathcal{D}_x f = 0, \\ \dfrac{\partial p}{\partial x} + f_s \dfrac{\partial p}{\partial y} = r + f_s s, & \dfrac{\partial s}{\partial x} + f_s \dfrac{\partial s}{\partial y} + \mathcal{D}_y f = 0, \\ \dfrac{\partial q}{\partial x} + f_s \dfrac{\partial q}{\partial y} = s + f_s t, & \dfrac{\partial t}{\partial x} + f_s \dfrac{\partial t}{\partial y} + f_s \mathcal{D}_y \mathcal{F} = 0, \end{cases}$$

avec les fonctions inconnues z, p, q, r, s, t de deux variables indépendantes x et y, ou un système équivalent des caractéristiques

$$(6)\qquad dx = \frac{dy}{f_s} = \frac{dz}{p + f_s q} = \frac{dp}{r + f_s s} = \frac{dq}{s + f_s t} = \frac{dr}{-\mathcal{D}_x f} = \frac{ds}{-\mathcal{D}_y f} = \frac{dt}{-f_s \mathcal{D}_y \mathcal{F}}$$

en posant $f_s = \partial f/\partial s$, $F_s = \partial \mathcal{F}/\partial s$ et

$$\mathcal{D}_x = \frac{\partial}{\partial x} + p\frac{\partial}{\partial z} + r\frac{\partial}{\partial p} + s\frac{\partial}{\partial q}, \qquad \mathcal{D}_y = \frac{\partial}{\partial y} + q\frac{\partial}{\partial z} + s\frac{\partial}{\partial p} + t\frac{\partial}{\partial q}.$$

Les valeurs initiales des variables z, p, q, r, s, t sont définies le long de la courbe donnée non caractéristique

$$(C)\qquad x = x_0, \qquad y = \tau, \qquad z = z(\tau)$$

de telle manière qu'on ait le long de la courbe (C) les conditions suivantes :

$$(7)\qquad \begin{cases} r + f = 0, \quad t + F = 0, \\ dz = p\,dx + q\,dy, \quad dp = s\,dx + t\,dy, \quad dq = s\,dx + t\,dy; \end{cases}$$

$$(8)\qquad p = a, \qquad x = x_0, \qquad y = y_0.$$

Pour le système (5) nous résolvons le

Problème I. — *Déterminer les intégrales des caractéristiques* (6), *contenant la courbe* (C), *avec les valeurs correspondantes initiales pour les variables* z, p, q, r, s, t. *Ces intégrales forment une surface* $z = z(x, y)$ *contenant la courbe* (C), *et définissent les fonctions* $z(x, y)$, $p(x, y)$, $q(x, y)$, $r(x, y)$, $s(x, y)$, $t(x, y)$ *qui représentent la solution du problème initial du système de Charpit* (5).

Pour le système (4), nous résolvons également le

Problème II. — *La solution du problème* I *du système de Charpit* (5) *détermine l'intégrale de Cauchy du système* (4) *avec les conditions* (C) *et* (8).

Les démonstrations figurent dans le Mémoire détaillé ([4]).

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) N. SALTYKOW, *Bull. Sc. Math.*, 2e série, 54, 1930, p. 104; 61, 1937, p. 201.

(2) N. SALTYKOW, *J. Jordan*, III, 5e série, 1897; *Srpska Akad. Nauka*, 1947.

(3) R. COURANT, *Partial differential equations*; R. COURANT et D. HILBERT, *Methods of mathematical physics*, II, 1962.

(4) R. SAUER, *Anfangswertprobleme bei partielles Differentialgleichungen*, III, § 26, Berlin, 1958.

(5) *J. Math. pures et appl.* (sous presse).

(*Faculté des Sciences de Belgrade*, 37/VI, *Kralja Milutina*, *Beograd*, *Yougoslavie*.)

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Sur l'énergie superficielle et l'état de contrainte en surface.* Note (*) de MM. **Richard Ghez** et **François Piuz**, présentée par M. Louis Néel.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions généralisé la notion de contrainte superficielle [*voir* aussi ([2]), ([3])] en considérant les forces intérieures $-\vec{\sigma}\, dl$ qui agissent sur des éléments de ligne dl d'une surface de division de Gibbs Σ. Par ailleurs, l'analyse des déplacements virtuels $\delta\vec{\xi}$ de la surface nous a permis de donner une expression de l'énergie potentielle superficielle de déformation

$$\delta W^{(A)} = \int_{\Sigma} \sigma^{ik}\, \delta e_{ik}\, dA, \tag{1}$$

avec les notations de ([1]) :

$$\sigma^{ik} = \sigma^{(t)\alpha\beta} x^i_\alpha x^k_\beta + \sigma^{(n)\beta} n^i x^k_\beta$$

δe_{ik} est la déformation $1/2\,(\delta\xi_{i,k} + \delta\xi_{k,i})$;
dA est l'élément d'aire.

Les indices latins vont de 1 à 3, les indices grecs de 1 à 2; une virgule dénote la dérivée covariante et la convention de sommation d'Einstein est admise.

Nous avions aussi établi les formules auxiliaires

$$\delta e_{ik} x^i_\alpha x^k_\beta = \delta e_{\alpha\beta} - \delta\xi^{(n)} b_{\alpha\beta}, \tag{2}$$

$$\delta \frac{dA}{dA} = \delta\xi^{(t)\alpha}{}_{,\alpha} - \delta\xi^{(n)}\, 2H \tag{3}$$

desquelles on peut tirer, en passant, une relation entre les variations relatives d'aire et de volume,

$$\delta \frac{dA}{dA} = \delta \frac{dV}{dV} - n^i n^k\, \delta e_{ik}. \tag{4}$$

Nous nous proposons dans cette Note de relier le tenseur σ^{ik} à l'énergie superficielle spécifique, cette énergie pouvant être l'un ou l'autre des potentiels thermodynamiques (énergie interne, énergie libre, etc.) suivant les contraintes imposées au système. Considérons, par exemple, un système fermé et adiabatiquement fermé; les seules variations de l'énergie interne seront dues aux déformations, et l'on a

$$\delta U^{(A)} = \delta W^{(A)}. \tag{5}$$

Mais l'énergie est une grandeur extensive et peut donc se mettre sous la forme

$$U^{(A)} = \int_{\Sigma} u\, dA. \tag{6}$$

Alors

$$\int_{\Sigma} \partial u \, dA + \int_{\Sigma} u \, \partial \, dA = \int_{\Sigma} \sigma^{ik} \, \partial e_{ik} \, dA. \tag{7}$$

Le deuxième terme se transforme à l'aide de (3), puis (2),

$$\int_{\Sigma} u \, (\partial \zeta^{(t)\alpha}{}_{,\alpha} - \partial \zeta^{(n)} 2 \mathrm{H}) \, dA = \int_{\Sigma} u a^{\alpha\beta} \, (\partial e_{\alpha\beta} - \partial \zeta^{(n)} b_{\alpha\beta}) \, dA = \int_{\Sigma} u a^{\alpha\beta} \, \partial e_{ik} \, x^{i}_{\alpha} x^{k}_{\beta} \, dA$$

et, par continuité, (7) devient

$$\partial u + u a^{\alpha\beta} \, x^{i}_{\alpha} x^{k}_{\beta} \, \partial e_{ik} = \sigma^{ik} \, \partial e_{ik}.$$

Mais

$$a^{\alpha\beta} \, x^{i}_{\alpha} x^{k}_{\beta} = g^{ik} - n^{i} n^{k} \quad [4]$$

et

$$\partial u = \frac{\partial u}{\partial e_{ik}} \, \partial e_{ik}.$$

D'où

$$\left[\frac{\partial u}{\partial e_{ik}} + u \, (g^{ik} - n^{i} n^{k}) - \sigma^{ik} \right] \partial e_{ik}, \quad \forall \, \partial e_{ik}.$$

On obtient alors la relation cherchée

$$\frac{\partial u}{\partial e_{ik}} + u \, (g^{ik} - n^{i} n^{k}) = \sigma^{ik} \tag{8}$$

qui diffère de celle de Herring [(2), (3)] par le terme $- u n^{i} n^{k}$.

Cette différence provient de ce que Herring utilise un système de coordonnées particulier et se restreint au domaine des indices $i = 1, 2$; $k = 1, 2, 3$. Notre relation (8) est valable dans n'importe quel système de coordonnées curvilignes.

On vérifie facilement que (8) se réduit à la formule de Shuttleworth [5] pour un régime isotrope et homogène :

$$\sigma = u + A \frac{du}{dA}.$$

Pour finir, (8) montre clairement la distinction qu'il faut apporter entre force linéaire et énergie superficielle spécifique, toutes deux pourtant mesurées en dynes par centimètre, ce qui explique une certaine confusion dans l'utilisation du mot « tension superficielle ». Celui-ci correspond à l'énergie superficielle spécifique, et ne représente l'état de contrainte que pour des liquides où $\partial u / \partial e_{ik}$ est négligeable.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) R. Ghez et F. Piuz, *Phys. Rev. Letters*, 4, n° 5, 1963, p. 275.

(2) C. Herring, *The Physics of Powder Metallurgy*, W. Kingston, Mc Graw Hill, 1951.

(3) C. Herring, *Structure and Properties of Solid Surfaces*, R. Gomer et C. S. Smith, University of Chicago Press, 1953.

(4) A. J. Mc Connell, *Applications of Tensor Analysis*, Dover, p. 197.

(5) R. Shuttleworth, *Proc. Phys. Soc.*, A, 63, 1950, p. 444.

(*Laboratoire de Physique,*
École Polytechnique de l'Université de Lausanne, Lausanne, Suisse.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Quelques remarques sur les champs gravitationnels stationnaires.* Note (*) de M. **Achille Papapetrou**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous considérons un champ gravitationnel stationnaire, $g_{\mu\nu,4} = 0$. Les équations du champ $\mathfrak{R}_4^i = 0$ prennent dans ce cas la forme

$$2\mathfrak{R}_4^i \equiv (\mathfrak{g}_{44} H^{ik})_{,k} = 0 \qquad (i, k = 1, 2, 3), \tag{1}$$

les quantités H^{ik} étant définies par

$$H^{ik} = g^{im} g^{kn} H_{mn}, \qquad H_{mn} = \left(\frac{g_{4m}}{g_{44}}\right)_{,n} - \left(\frac{g_{4n}}{g_{44}}\right)_{,m}. \tag{2}$$

Posons

$$\mathfrak{g}_{44} H^{12} = A_3, \qquad \mathfrak{g}_{44} H^{23} = A_1, \qquad \mathfrak{g}_{44} H^{31} = A_2.$$

Les équations (1) sont équivalentes à

$$A_{m,n} - A_{n,m} = 0. \tag{3}$$

Cette relation signifie que A_m est un gradient, $A_m = A_{,m}$. On a donc

$$\mathfrak{g}_{44} H^{ik} = \varepsilon^{ikl} A_{,l}, \tag{4}$$

ε^{ikl} étant l'indicateur de Levi Civita pour l'espace à trois dimensions.

Nous supposerons que le champ considéré satisfait à la condition à l'infini, $g_{\mu\nu} \to \eta_{\mu\nu}$ pour $r \to \infty$. Ceci a pour conséquence que $H_{ik} \sim r^{-3}$ pour $r \to \infty$ (¹). On aura donc $A_{,i} \sim r^{-3}$ pour $r \to \infty$. Il s'ensuit que la fonction A sera bornée et tendra vers une valeur constante pour $r \to \infty$. Dans le cas d'un champ stationnaire régulier partout, la fonction A serait définie dans tout l'espace. Au point de vue tensoriel, A est un scalaire pour toutes les transformations qui conservent la stationnarité du champ.

Pour $g_{44} \neq 0$ on peut résoudre l'équation (4) par rapport à H_{ik} à l'aide de la matrice $g^{*}_{ik} = g_{ik} - g_{i4} g_{k4}/g_{44}$ réciproque à g^{ik}. On trouve

$$H_{ik} = -(g_{44})^{-2} \varepsilon_{ikl} \mathfrak{g}^{lm} A_{,m}. \tag{5}$$

H_{ik} satisfait, d'après la définition (2), à la relation $H_{[ik,l]} = 0$. En introduisant dans cette relation l'expression (5) on trouve pour la fonction A l'équation

$$\{(g_{44})^{-2} \mathfrak{g}^{ik} A_{,i}\}_{,k} = 0. \tag{6}$$

On peut écrire cette équation aussi sous la forme

$$g_{44} (\mathfrak{g}^{ik} A_{,i})_{,k} = 2 \mathfrak{g}^{ik} g_{44,i} A_{,k}. \tag{6a}$$

Nous aurons encore besoin de l'équation du champ

$$2 g_{44} \mathfrak{R}_{44} \equiv g_{44} (\mathfrak{g}^{ik} g_{44,i})_{,k} - \mathfrak{g}^{ik} g_{44,i} g_{44,k} - \frac{1}{2} \sqrt{-g} (g_{44})^3 H^{ik} H_{ik} = 0. \tag{7}$$

On déduit de (4) et (5),

$$\frac{1}{2}\sqrt{-g}\,(g_{44})^3 H^{ik} H_{ik} = -\,\mathfrak{g}^{ik} A_{,i} A_{,k}$$

et l'équation (7) prend la forme

$$g_{44}(\mathfrak{g}^{ik} g_{44,i})_{,k} - \mathfrak{g}^{ik} g_{44,i} g_{44,k} + \mathfrak{g}^{ik} A_{,i} A_{,k} = 0. \tag{8}$$

Les équations (1), (4), (6 *a*), (7) et (8) sont valables dans tout l'espace, tandis que (5) et (6) n'ont pas de sens sur la surface S_0 déterminée par l'équation $g_{44} = 0$.

Le cas A = Cte est celui d'un champ statique. Il a été déjà montré que des champs statiques réguliers partout n'existent pas ([2]). Nous supposerons donc que A n'est pas une constante, ce qui signifie que le vecteur covariant $A_{,i}$ sera en général différent de zéro. Posons

$$A^i = g^{ik} A_{,k}, \qquad \mathfrak{A}^i = \mathfrak{g}^{ik} A_{,k}. \tag{9}$$

Le vecteur contravariant A^i sera aussi en général différent de zéro : il ne peut s'annuler qu'aux points où s'annule le gradient $A_{,i}$ et peut-être aussi sur des points de la surface S_0 parce que det $g^{ik} = 0$ sur S_0.

Nous appellerons lignes de force du champ A les lignes tangentes au vecteur A^i. Nous considérons d'abord la région de l'espace extérieure à S_0. On a dans cette région $g_{44} > 0$, ce qui a pour conséquence que la matrice g^{ik} est définie négative. On aura donc

$$g^{ik} A_{,i} A_{,k} \equiv A^k A_{,k} < 0, \tag{10}$$

à l'exception des points où le vecteur $A_{,k}$ s'annule. $A_{,k}$ étant le vecteur normal à la surface A = Cte, la signification géométrique de (10) est que les lignes de force traversent les surfaces A = Cte.

Supposons maintenant que la fonction A ait, par exemple, un maximum au point P_0 de la région extérieure à S_0. Il y aura alors des surfaces A = Cte fermées entourant le point P_0. Les lignes de force traversent ces surfaces et, par conséquent, elles auront le point P_0 comme point de départ commun. D'autre part, la fonction A satisfait à l'équation (6), qui prend avec (9) la forme

$$\mathfrak{A}'^i_{,i} = 0, \qquad \mathfrak{A}'^i = (g_{44})^{-2}\mathfrak{A}^i. \tag{11}$$

Au point P_0 on a $A_{,i} = 0$ et, par conséquent, aussi $\mathfrak{A}'^i = 0$. On déduit alors de (11) que $\mathfrak{A}'^i$ devra s'annuler le long des lignes de force partant du point P_0, en contradiction avec l'hypothèse que A n'est pas une constante au voisinage de P_0. On est ainsi arrivé à une démonstration géométrique du théorème selon lequel la fonction A, satisfaisant à l'équation (6), ne peut avoir un maximum ou minimum dans la région de l'espace où g^{ik} est définie. Les maximums et minimums de A seront donc situés à l'intérieur de la surface S_0 ou sur S_0.

Considérons maintenant le voisinage immédiat de la surface S_0. Nous allons supposer que le gradient $g_{44,i}$ ne s'annule à aucun point de S_0 ([3]). Dans ce cas, il y a des transformations de coordonnées régulières à l'aide desquelles on obtient

$$g_{44} = x^1 \tag{12}$$

sur une région finie de l'espace autour d'un point quelconque de S_0. Dans un tel système de coordonnées, les équations du champ (6 *a*) et (8) prennent la forme

$$x_1 \mathfrak{A}^i{}_{,i} = 2\mathfrak{A}^1; \tag{13}$$

$$x^1 \mathfrak{g}^{1k}{}_{,k} - \mathfrak{g}^{11} + \mathfrak{A}^i A_{,i} = 0. \tag{14}$$

La première de ces équations nous donne

$$\mathfrak{A}^1 = 0 \quad \text{sur } S_0, \tag{13a}$$

ce qui signifie que les lignes de force du champ A ne traversent pas la surface S_0. L'équation (14) donne alors

$$\mathfrak{g}^{11} = \mathfrak{A}^B A_{,B} \qquad (B = 2, 3) \quad \text{sur } S_0. \tag{14a}$$

La fonction A étant bornée sur S_0 il y aura des points M_0 de S_0, où $A_{,B} = 0$. En ces points on aura, d'après (14 *a*),

$$\mathfrak{g}^{11} = 0. \tag{15}$$

Ceci signifie que le vecteur normal à S_0, $n_i = g_{44,i} = (1, 0, 0)$, est en ce point un vecteur isotrope. Par une argumentation similaire à celle qui a conduit aux relations (4) et (4 *a*) de I ([3]), on trouve qu'on aura aussi en ces points

$$\mathfrak{g}^{1i} = 0. \tag{15a}$$

On déduit alors des équations (5) et (6) de I

$$\mathfrak{g}^{22}\mathfrak{g}^{33} - (\mathfrak{g}^{23})^2 > 0, \tag{16}$$

ce qui signifie que la matrice $\mathfrak{g}^{BC}$ (B, C = 2, 3) est définie négative aux points M_0 ainsi que, à cause de la continuité, dans un voisinage fini de ces points. On déduit enfin de la relation (6) de I, après différentiation par rapport à x^1,

$$\mathfrak{g}^{11}{}_{,1} = -|\mathfrak{g}^{14}|(\det \mathfrak{g}^{BC})^{-\frac{1}{2}} < 0 \tag{17}$$

aux points M_0 de S_0 ainsi que dans leur voisinage immédiat. L'équation (15 *a*) signifie que la surface S_0 est tangente à une surface caractéristique le long de la ligne paramétrique de x^1 passant par le point M_0 ([4]). S_0 serait elle-même une surface caractéristique si A = Cte sur S_0. Mais ceci n'est possible que pour un champ statique.

Il faut remarquer que les équations (13) et (14) n'imposent aucune restriction à la valeur de la dérivée $A_{,1}$ aux points M_0 : A cause des

relations ($15\,a$) on pourrait avoir $A_{,i} \neq 0$ aussi bien que $A_{,i} = 0$. Les maximums et minimums de la fonction pourraient donc être situés à l'intérieur de S_0 ou sur S_0.

Il n'a été possible de déduire des équations (13) et (14) aucune nouvelle information sur l'existence ou la non-existence de champs stationnaires réguliers partout.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) *Voir* A. Papapetrou, *Ann. Physik*, (7), 8, 1961, p. 260.

(2) *Voir* A. Papapetrou et H. Treder, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4254.

(3) Pour un champ stationnaire quelconque $g_{44,i}$ sera en général différent de zéro sur S_0 : *Voir* A. Papapetrou et H. Treder, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4431. (Ce travail sera désigné dans la suite par I.) L'hypothèse que $g_{44,i}$ est différent de zéro sur *toute* la surface S_0 signifie que S_0 n'a pas des points singuliers.

(4) Cette surface caractéristique est située à l'intérieur de S_0. *Voir* A. Papapetrou, *Ann. Physik*, (7), 9, 1962, p. 97.

ÉCHANGES THERMIQUES. — *Sur la mise en évidence par strioscopie de certains mécanismes d'échanges thermiques dans le dégazage et l'ébullition de l'eau.* Note (*) de MM. **Marcel Behar** et **Roger Semeria**, présentée par M. Louis Néel.

La méthode strioscopique appliquée à l'étude du dégazage et de l'ébullition de l'eau a permis de visualiser les mouvements de liquide induits par les bulles. On a notamment mis en évidence l'action implosive due à la recondensation des bulles de vapeur ainsi que la présence de violents jets d'eau chaude pouvant même être en sens opposé aux mouvements de convection naturelle.

Grâce à certaines modifications déjà décrites ([1]), apportées à la méthode strioscopique, on a pu filmer à l'ultraralenti (jusqu'à 5 000 images/s) les mouvements de liquide engendrés par l'action des bulles de vapeur et de dégazage. Jusqu'ici les observations des différents expérimentateurs, à de rares exceptions près ([2]), ne portaient que sur la dynamique des bulles elles-mêmes. Ces dernières étant tenues pour responsables de l'amélioration des échanges thermiques paroi-liquide, les mécanismes par lesquels s'effectuent ces échanges ne résultaient que d'hypothèses sur les mouvements de liquide induits par les bulles. Nous nous proposons dans cette première étude de donner une description qualitative des mouvements réels observés dans différents cas.

L'élément chauffant utilisé tout au long des expériences est un fil de platine horizontal de 0,3 mm de diamètre et 40 mm de long, chauffé par effet Joule en courant continu et placé dans de l'eau désionisée à pression atmosphérique.

1. *Ébullition de l'eau dégazée à température de saturation.* — Les photos 1 à 8 sont extraites d'un film pris à 1000 images/s, elles montrent le processus de destruction du film thermique par la bulle et la manière dont celle-ci emporte, comme une calotte au-dessus d'elle, un fragment du film thermique. Un autre fragment est également emporté dans le sillage de la bulle, laissant la place à de l'eau plus froide. Les deux dernières photos (7 et 8) montrent la régénération du film thermique. L'instant O pris comme origine correspond à l'image précédant la naissance de la bulle. On utilise comme source de lumière un filament rectiligne horizontal afin d'obtenir une grande sensibilité de visualisation des gradients verticaux de températures (cas du film thermique).

2. *Ébullition de l'eau dégazée en sous-saturation.* — La température de l'eau est approximativement de 70°C, ici aussi la source de lumière est horizontale. La forte sous-saturation amène les bulles de vapeur à se condenser brutalement (en moins de 1 ms) à la paroi et, comme on peut

le voir sur les photos 9 à 16, ce n'est pas l'explosion de la bulle qui est cause de l'agitation du liquide (hypothèse admise jusqu'ici) mais plutôt son implosion. Cette implosion crée une véritable expulsion du film thermique, celui-ci étant projeté vers le liquide froid sous la forme d'un jet qui diffuse ensuite lentement.

Sur certaines séquences filmées, on peut voir des sphérules d'eau chaude issues de points de recondensation, dont le comportement est analogue à celui des bulles (en particulier, vibrations de ces sphérules au cours de leur mouvement ascensionnel). Ces sphérules diffusent dans le liquide froid en quelques millisecondes.

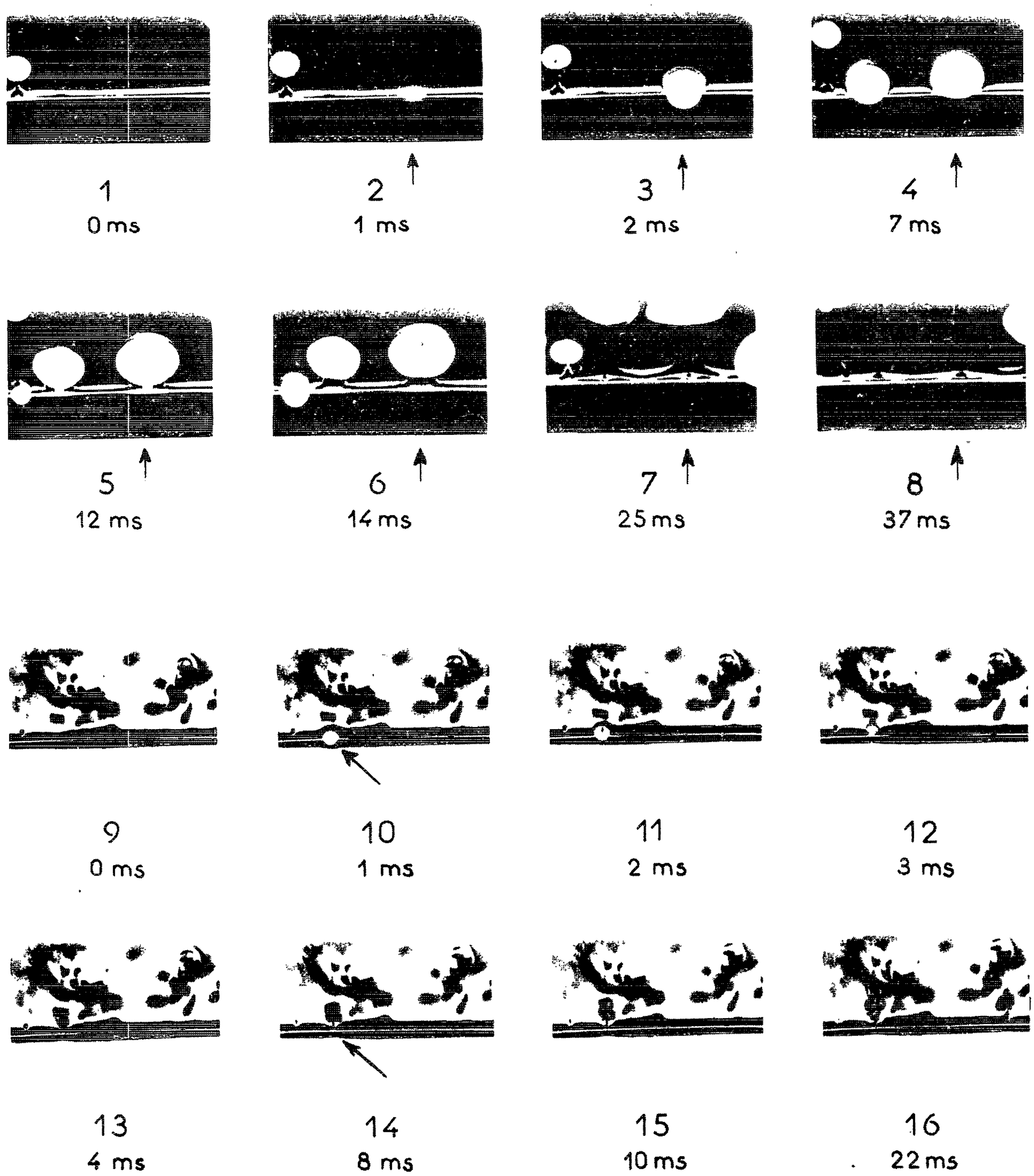
Une analyse fine de ces phénomènes liés à la recondensation demanderait des cadences de prises de vue de 10 à 20 fois plus élevées.

3. *Comparaison de la convection naturelle et de l'ébullition en eau froide gazée et non gazée.* — Une récente étude (³) a permis de constater le fait curieux qu'en eau froide le coefficient d'échange thermique était aussi bon sinon meilleur, pendant la période de dégazage que pendant la phase d'ébullition proprement dite. Les bulles d'air restant pratiquement immobiles sur la paroi, on ignorait à quel mécanisme était dû cette amélioration. La comparaison de vues strioscopiques prises à flux égaux respectivement en eau gazée et non gazée, montre que dans l'eau gazée les bulles d'air sont à la base d'importantes colonnes d'eau chaude qui semblent issues du pied même de la bulle.

On peut même observer des colonnes d'eau chaude dirigées vers le bas, donc à l'inverse du sens de convection naturelle, et qui semblent issues soit de bulles d'air attachées à la partie inférieure du fil, soit de points où apparemment aucune bulle ni d'air, ni de vapeur, n'est décelable même aux cadences de prise de vues utilisées (5 000 images/s). Ces colonnes d'eau chaude s'incurvent à une distance relativement grande du fil chauffant puis repartent vers le haut. L'importance de la partie verticale descendante de ces colonnes d'eau chaude montre bien la puissance du phénomène. Les expériences actuelles ne permettent pas encore de savoir s'il s'agit d'une émission vraiment continue d'eau chaude ou de jets pulsés à une fréquence très élevée.

Pour les mêmes flux en eau dégazée, aucun mouvement local de liquide n'est décelable. Si l'on porte sur une courbe les débits de chaleur par unité d'aire de l'élément chauffant en fonction de la différence de température entre paroi chauffante et liquide, on constate que l'apparition des mouvements locaux de liquide correspond dans chaque cas (début de dégazage et début d'ébullition) à une cassure de la courbe et à une augmentation de la pente (³).

En conclusion, on voit quel puissant moyen d'investigation constitue la strioscopie dans le domaine si étudié et pourtant si mal connu de l'ébullition.


1
0 ms
2
1 ms
3
2 ms
4
7 ms
5
12 ms
6
14 ms
7
25 ms
8
37 ms
9
0 ms
10
1 ms
11
2 ms
12
3 ms
13
4 ms
14
8 ms
15
10 ms
16
22 ms

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) M. BEHAR et R. SEMERIA, *La strioscopie appliquée à l'étude de l'ébullition et du dégazage*, Session du Comité technique de la S. H. F., 21-22 mars 1963.

(2) Y. Y. HSU et R. W. GRAHAM, *N. A. S. A. Technical Note*, D 594.

(3) R. SEMERIA, *Dégazage et ébullition à la paroi des dispositifs d'irradiation immergés* (*Colloque de la Société européenne d'Énergie atomique*, Grenoble, 25, 26 et 27 juin 1962).

(*Service des Transferts thermiques du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Première vérification expérimentale de l'accélération d'un plasma par des gradients de champ H. F. et magnétique statique.* Note (*) de MM. **Térenzio Consoli** et **Richard Hall**, présentée par M. Francis Perrin.

Description d'un dispositif expérimental ayant permis de vérifier le principe de l'accélération de jets de plasma.

Dans une Note précédente [1] et dans un article détaillé [2], nous avons donné la théorie de l'accélération d'un jet de plasma par les gradients de champ H. F. et magnétique statique.

Dans cette Note, nous décrivons deux dispositifs expérimentaux. Le premier nous a permis de vérifier qualitativement le principe décrit théoriquement dans les références citées. Le deuxième est un dispositif plus élaboré en cours d'étude.

Principe du premier dispositif. — Utilisation en tant que pompe à vide. Il est schématisé sur la figure 1.

Dans cette utilisation, la cavité ionise le gaz neutre par suite des champs croisés. Le plasma ainsi formé est éjecté de la cavité dans un sens déterminé : celui inverse du gradient magnétique. La cavité agit donc en pompe. Le plasma éjecté peut se recombiner, il est alors pompé par une pompe classique.

L'intérêt de cette pompe H. F. est de pouvoir atteindre des vides qu'on ne saurait atteindre qu'avec des pompes ioniques.

Afin que le pompage soit efficace, le flux R de particules ionisées doit être plus grand que le flux R_N de particules neutres, car la vitesse de diffusion des neutres est plus petite que la vitesse d'éjection des ions :

$$R_N = \gamma \lambda^2 \Gamma_N,$$

où Γ_N est le nombre de particules neutres traversant par seconde dans le sens d'éjection, l'unité de surface :

$$\Gamma_N = \frac{1}{2}\left[\frac{2kT_N}{\pi M}\right]^{\frac{1}{2}} N_N \text{ particules/s.-m}^2.$$

T_N et N_N étant respectivement les températures et densités du gaz neutre avec

$$N_N = 3{,}54.10^{22} p_0 \quad \text{particules/m}^3,$$

γ, constante de l'ordre de 1 ; M, masse des ions ; λ, longueur d'onde dans le vide du champ H. F. appliquée ; p_0, pression réduite en millimètres de mercure ;

$$p_0 = \frac{273}{T_N} p \quad \text{mm de mercure.}$$

En combinant les équations précédentes, on obtient

$$R_N = \gamma\lambda^2 p \,(2{,}2\,.\,10^{25}) \left[\frac{273 \times 1800 \times m}{M \times T_N}\right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{particules/s.}$$

La condition $R > R_N$ assure ainsi, que toute particule neutre arrivant dans la cavité est ionisée et pompée dans un temps si court qu'il ne peut y avoir d'accumulation de neutres mais plutôt réduction de la pression.

Description du premier dispositif expérimental. — Il est représenté sur la figure 2. Le tube en quartz traverse la cavité U. H. F. Deux grilles G_{r1} et G_{r2} et deux sondes S_1 et S_2 doubles permettent respectivement d'isoler les jauges à vide et de mesurer les densités et les énergies des électrons. L'appareil est symétrique sauf en ce qui concerne le pompage et le champ magnétique, la pompe étant située du côté où le champ magnétique est plus faible.

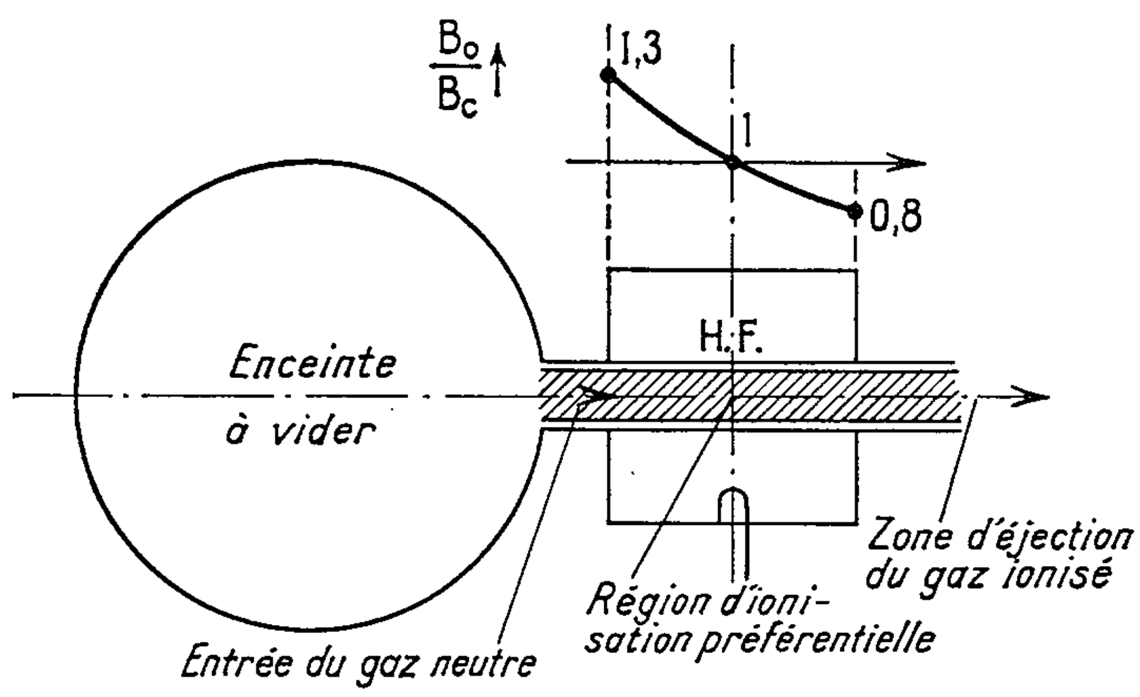


Fig. 1. — Utilisation du montage en pompe à vide.

Le profil de champ magnétique satisfait à la condition $b = 1{,}3$ du côté du champ fort, $b = 1$, au centre de la cavité $b = 0{,}8$ environ à l'extérieur (*fig.* 2).

Une fuite réglable permet l'introduction du gaz du côté opposé au pompage.

Vérification expérimentale qualitative. — La résonance de cavité H. F. sur le mode TE_{111} est excitée grâce à un carcinotron C. S. F. fonctionnant en régime continu. La fréquence en présence du plasma est de 2 930 MHz. La puissance dans la cavité de 190 W.

On note l'ionisation du gaz neutre, son éjection *préférentiellement* dans le sens du champ magnétique décroissant comme prévu : le jet ionisé sort des deux extrémités de la cavité mais présente une dissymétrie marquée, la plus grande longueur étant du côté prévu pour l'éjection. Les pressions sont de $2\,.\,10^{-4}$ du côté de l'entrée du gaz et $7\,.\,10^{-4}$ du côté du pompage. Les lectures des jauges sont évidemment faussées par la présence du champ

magnétique (dont la valeur se trouve être la même en G_1, G_2), mais le sens de variation de la pression est correct.

Les sondes indiquent, en l'absence de toute polarisation, une différence de potentiel allant jusqu'à 150 V montrant la présence d'électrons de cette énergie, s'écoulant dans le sens prévu.

Enfin, une métallisation intense se produit au voisinage de la grille bombardée par les ions dans le sens de l'accélération. Celle du côté opposé,

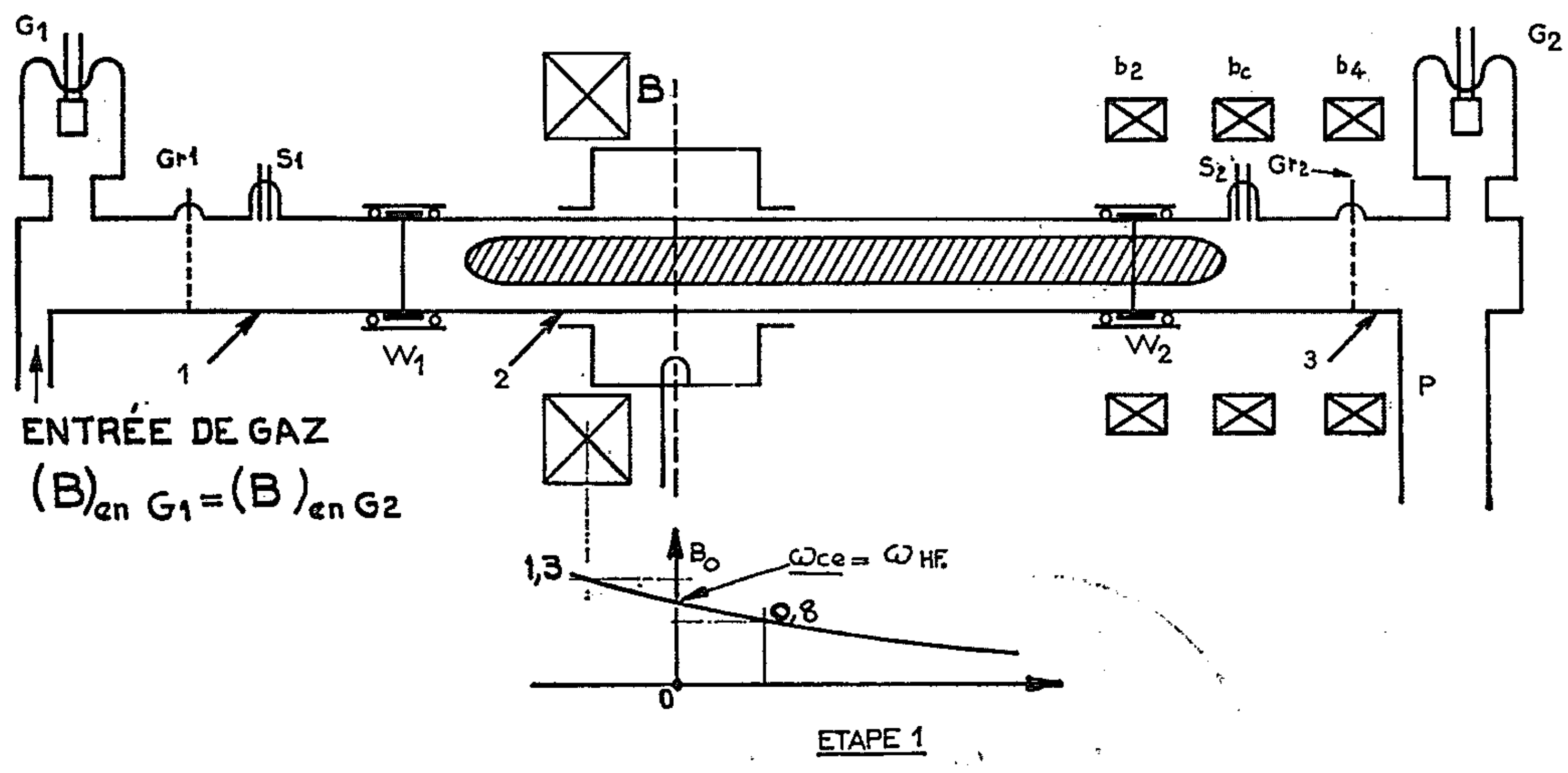


Fig. 2. — Dispositif pour la vérification expérimentale de l'accélération par redressement de la force due aux gradients.

C, cavité H. F.; P, pompage; G_1, G_2, jauges; G_{r1}, G_{r2}, grilles; S_1, S_2, sondes doubles; W_1, W_2, Wilson.

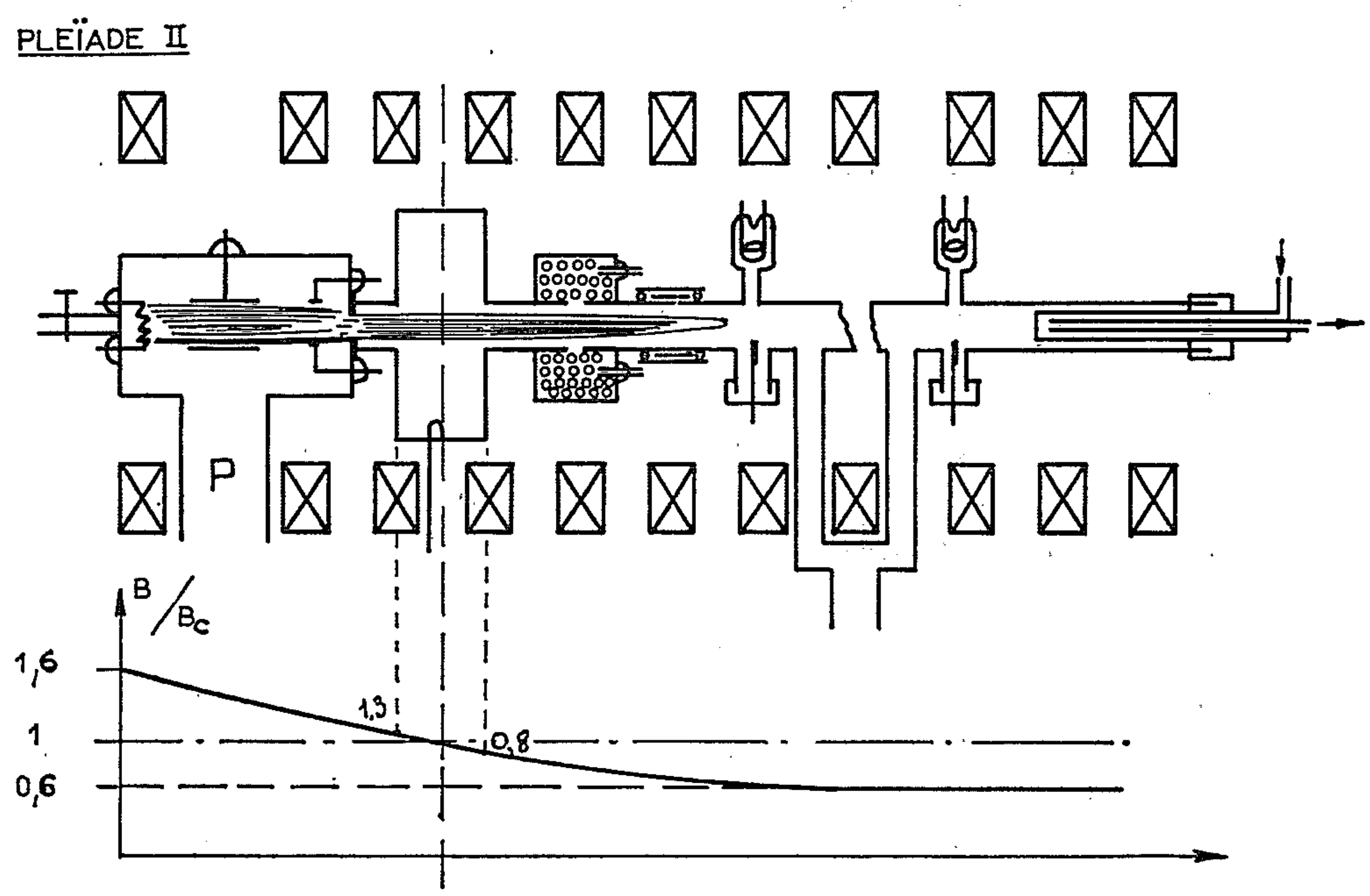


Fig. 3.

même lorsqu'elle est atteinte par le jet plus court, ne donne naissance à aucune métallisation.

Le deuxième dispositif expérimental. — Ces premiers résultats nous ont incités à construire un dispositif plus perfectionné (*fig.* 3).

Le plasma peut être créé soit par l'ionisation du gaz neutre, soit au moyen d'une source auxiliaire pulsée ou continue et diffuse le long du champ magnétique sur une longueur de 2 m. Il traverse la cavité accélératrice.

Une série de jauges et un pompage sur toute la longueur permettent de produire en l'absence du plasma un vide à peu près uniforme et contrôlé.

Des sondes et une cible calorimétrique, une cellule photoélectrique des dispositifs microondes permettent la mesure de divers paramètres physiques (temps de vol, impulsion, densité, température électronique).

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) T. Consoli et R. B. Hall, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2440.

(2) T. Consoli et R. B. Hall, *Accélération par les gradients de champ magnétique statique et H. F.*, en cours de publication (*Nuclear Fusion*, novembre 1963).

OPTIQUE. — *Détermination, par une méthode de réflexion, des constantes optiques de cristaux dans l'infrarouge.* Note (*) de Mme **Josette Vincent-Geisse** et M. **Claude Belorgeot**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous étendons, à des études en lumière polarisée, une méthode déjà mise au point antérieurement pour la détermination des constantes optiques de cristaux, à l'intérieur de leurs bandes d'absorption infrarouge. Nous donnons les résultats relatifs à un cristal uniaxe, l'apatite, et à un cristal biaxe, la topaze.

Une nouvelle méthode par réflexion a été proposée et mise au point (1) pour la détermination des constantes optiques de solides à l'intérieur de leurs fortes bandes d'absorption infrarouge. Jusqu'à présent, elle n'avait été appliquée qu'à des solides isotropes ou à des cristaux uniaxes, taillés perpendiculairement à l'axe. Ayant pu disposer d'un très bon polariseur infrarouge (2), nous avons étendu cette étude aux cristaux uniaxes, taillés parallèlement à l'axe, et aux cristaux biaxes, en lumière polarisée.

Rappelons brièvement le principe de la méthode utilisée. Nous mesurons le pouvoir réflecteur R_0 d'une face du cristal. Par évaporation dans le vide, on dépose ensuite une couche mince d'un matériau transparent d'indice et d'épaisseur connus, et l'on mesure le nouveau pouvoir réflecteur R. Pour chaque longueur d'onde, la connaissance de R_0 et R permet, au moyen d'une construction graphique simple, de déterminer l'indice de réfraction et l'indice d'absorption (1).

Nous avons utilisé deux spectrographes Perkin-Elmer à simple faisceau munis, l'un d'un prisme en chlorure de sodium, l'autre d'un prisme en bromure de potassium. Un montage optique, que nous avons perfectionné, permet de mesurer les pouvoirs réflecteurs sous incidence sensiblement normale. Le polariseur (2) est constitué par un empilement de lames minces de sélénium placées sous incidence brewstérienne pour une longueur d'onde voisine de 2 μ. Par suite de son encombrement nous avons été constraints de changer de place la source d'énergie du spectrographe. Les spectres ont été enregistrés entre 500 et 1100 cm^{-1}, région de très forte absorption pour les cristaux étudiés.

Apatite. — L'apatite est un phosphate de formule générale

$$Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH).$$

Nous avons étudié un cristal, taillé parallèlement à l'axe optique, et pour deux directions de la vibration, perpendiculaires entre elles. La figure 1 donne les facteurs de réflexion pour ces deux directions et la figure 2 les constantes optiques correspondantes. Les fréquences de vibration, maximums des courbes $n\varkappa$, et les largeurs des bandes sont réunies dans les tableaux I et II. Dans le cas de la vibration parallèle à l'axe, deux des quatre bandes disparaissent.

TABLEAU I.

Apatite, vibration perpendiculaire à l'axe optique.

ν_0 (cm^{-1})	575	596	1 040	1 095
$\Delta\nu$ (cm^{-1})	-	7	6	5

TABLEAU II.

Apatite, vibration parallèle à l'axe optique.

ν_0 (cm^{-1})	560	1 032
$\Delta\nu$ (cm^{-1})	12	16

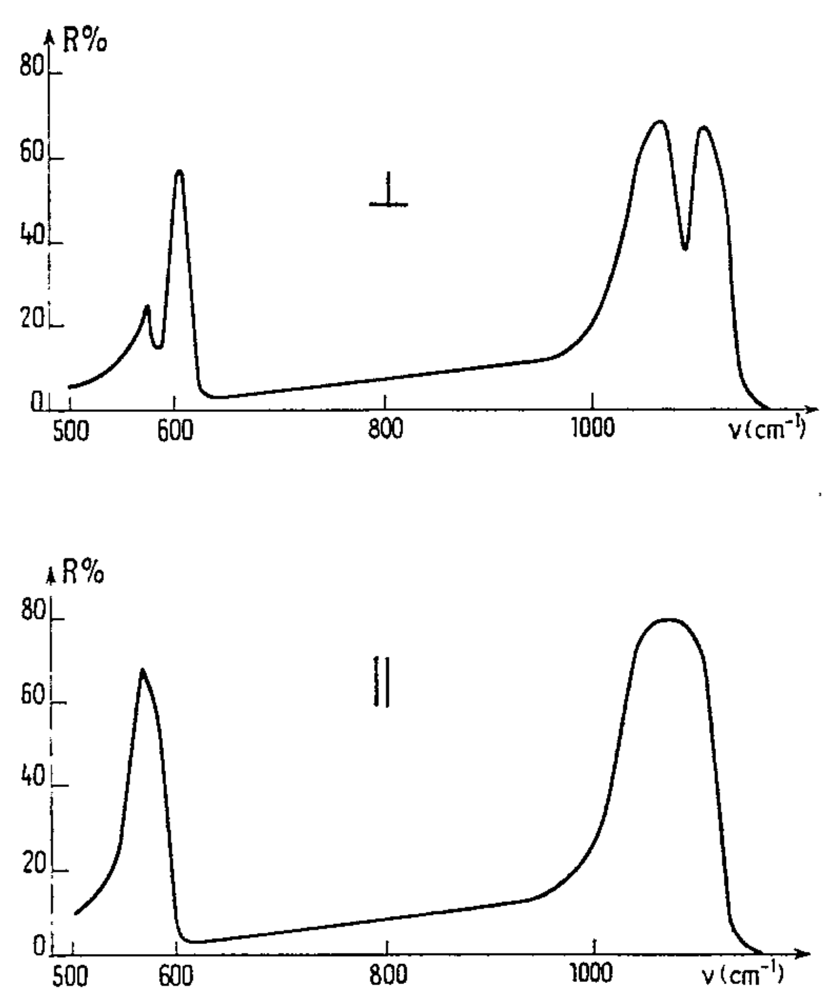


Fig. 1. — Facteur de réflexion d'un cristal d'apatite taillé parallèlement à l'axe. ⊥ et //, vibrations respectivement perpendiculaire et parallèle à l'axe.

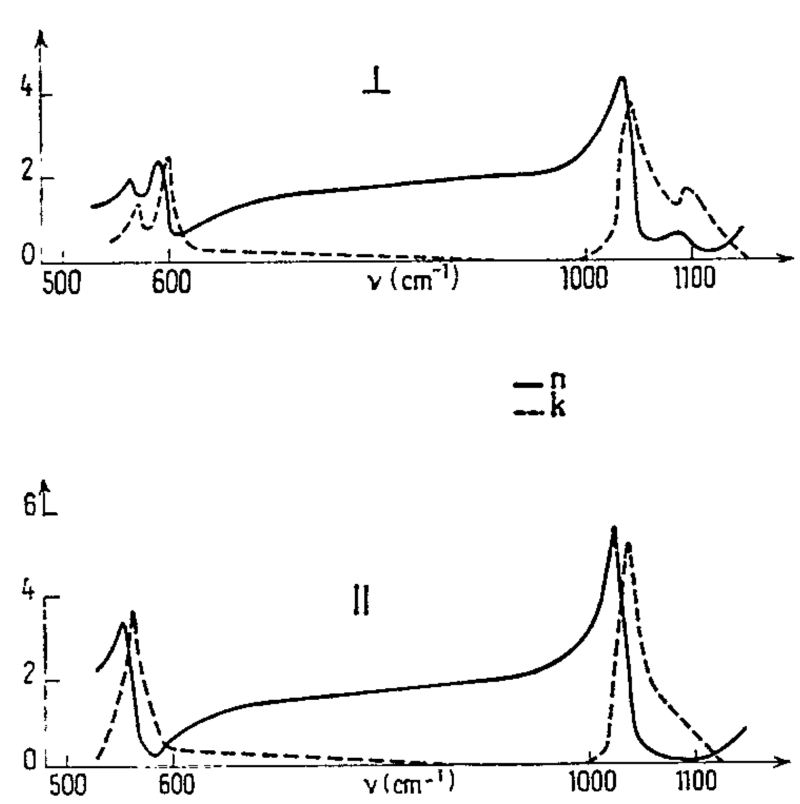


Fig. 2. — Constantes optiques du même cristal d'apatite.

Les deux groupes de bandes observés correspondent aux deux vibrations ν_3 et ν_4 triplement dégénérées de l'ion PO_4^{3-}.

Topaze. — La topaze représente un silicate biaxe cristallisant dans le système orthorhombique. Le cristal étudié était taillé perpendiculairement à la bissectrice de l'angle aigu des axes dans le visible. Par suite de la symétrie orthorhombique, cette bissectrice est fixe, quand la longueur d'onde varie.

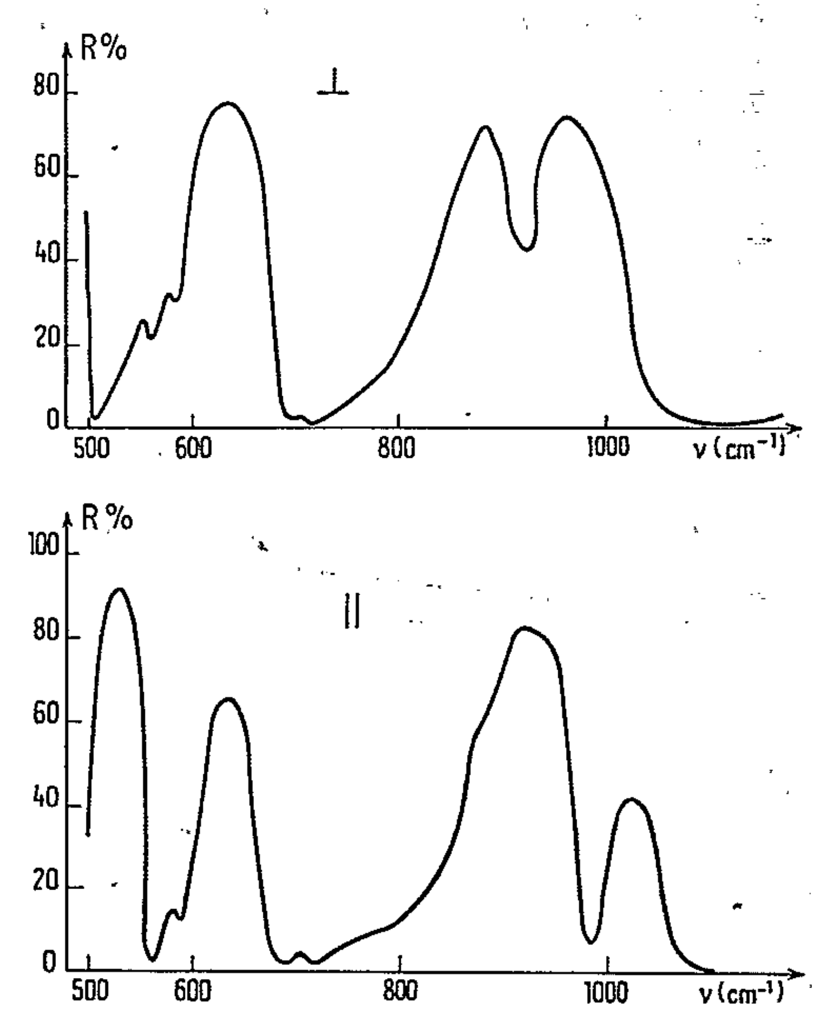


Fig. 3. — Facteur de réflexion d'un cristal de topaze taillé perpendiculairement à la bissectrice de l'angle aigu des axes. ⊥ et //, vibrations respectivement perpendiculaire et parallèle à la projection des axes sur le plan de la lame.

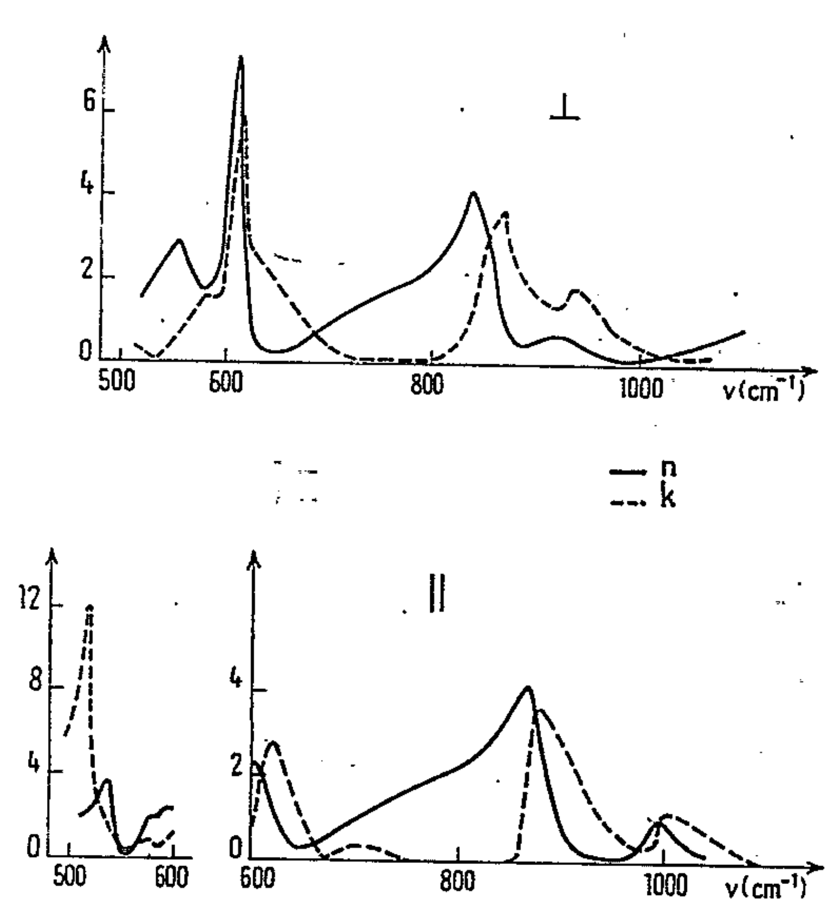


Fig. 4. — Constantes optiques du même cristal de topaze.

La figure 3 donne le pouvoir réflecteur de l'échantillon pour deux directions principales, et la figure 4 les constantes optiques correspondantes. On observe de grandes différences entre ces deux directions. Les tableaux III et IV indiquent la position et la largeur des bandes observées dans les deux cas.

TABLEAU III.

ν_0 (cm^{-1})	612	852
$\Delta\nu$ (cm^{-1})	12	30

TABLEAU IV.

ν_0 (cm^{-1})	532	612	876	996
$\Delta\nu$ (cm^{-1})	8	20	30	–

L'interprétation des courbes se montre délicate. On doit observer, dans cette région, les fréquences de vibration ν_3 et ν_4 triplement dégénérées de l'ion SiO_4^{4-} mais aussi, probablement, les fréquences correspondant à d'autres groupements de la topaze.

Conclusion. — La méthode proposée n'utilise que des mesures de facteur de réflexion en incidence normale : elle se montre particulièrement simple pour la détermination des constantes optiques de substances anisotropes. Elle n'exige que l'addition d'un polariseur au montage, la méthode graphique restant, par ailleurs, exactement la même que dans le cas des corps isotropes.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) J. VINCENT-GEISSE et J. LECOMTE, *Appl. Opt.*, 1, 1962, p. 575.

(2) R. DUVERNEY, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 66 A.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Département infrarouge, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur la possibilité de détermination des constantes d'écran magnétique associées aux orbitales localisées de type π par l'intermédiaire de deux diagrammes plans d'isoécran.* Note (*) de MM. **Jean Guy** et **André Salès**, transmise par M. Paul Pascal.

Pour connaître en tout point M_0 de l'espace, de coordonnées semi-polaires (ρ_0, z_0, φ_0), la contribution $\bar{\sigma}$ à la constante d'écran magnétique des orbitales π localisées de forme analytique $\Phi_0 = F(\rho, z)\cos\varphi$ (composés éthyléniques, imines, azoïques, etc.), il suffit de déterminer préalablement les deux diagrammes plans d'isoécran associés à cette orbitale et correspondant à $\varphi_0 = 0$ ($\bar{\sigma}_\perp$ valable pour le plan perpendiculaire au plan nodal et passant par l'axe de la liaison) et à $\varphi_0 = \pi/2$ ($\bar{\sigma}_\parallel$ valable pour le plan nodal électronique). La constante $\bar{\sigma}$ au point M_0 sera alors connue par la relation très simple

$$\bar{\sigma}(\rho_0, z_0, \varphi_0) = \bar{\sigma}_\perp(\rho_0, z_0)\cos^2\varphi_0 + \bar{\sigma}_\parallel(\rho_0, z_0)\sin^2\varphi_0.$$

Pour calculer en M_0 la contribution $\bar{\sigma}$ d'une orbitale de type π à la constante totale d'écran magnétique, nous partirons de la formule [1]

$$\bar{\sigma} = \frac{e^2}{6mc^2}\int \frac{\Phi_0^2\,\vec{r}\left(2\vec{r} - \overrightarrow{\mathrm{rot}}.\vec{G}\right)}{r^3}\,d\tau, \tag{1}$$

où $\vec{r} = \overrightarrow{M_0M}$ est le vecteur position du point courant M par rapport à M_0 cependant que $\vec{G}$ doit satisfaire à l'équation aux dérivées partielles

$$\nabla^2\left(\Phi_0\vec{G}\right) - \vec{G}\nabla^2(\Phi_0) = -2\vec{\nabla}\wedge\left(\Phi_0\vec{r}\right). \tag{2}$$

Or, si Φ_0 présente la forme analytique

$$\Phi_0(\rho, z, \varphi) = F(\rho, z)\cos\varphi, \tag{3}$$

nous savons [2] que la solution $\vec{G}$ de (2) a nécessairement en coordonnées semi-polaires adaptées à la symétrie du problème (axe Oz coïncidant avec l'axe de la liaison), des composantes de la forme

$$G_\rho = H_\rho(\rho, z)\,\mathrm{tg}\,\varphi, \qquad G_z = H_z(\rho, z)\,\mathrm{tg}\,\varphi, \qquad G_\varphi = H_\varphi(\rho, z). \tag{4}$$

Le calcul des composantes de $\overrightarrow{\mathrm{rot}}.\vec{G}$ nous donne dans de telles conditions [3]

$$\begin{cases} \mathrm{rot}_\rho\vec{G} = \dfrac{H_z}{\rho\cos^2\varphi} - \dfrac{\partial H_\varphi}{\partial z}, \\ \mathrm{rot}_z\vec{G} = -\dfrac{H_\rho}{\rho\cos^2\varphi} + \dfrac{H_\varphi}{\rho} + \dfrac{\partial H_\varphi}{\partial \rho}, \\ \mathrm{rot}_\varphi\vec{G} = \left(\dfrac{\partial H_\rho}{\partial z} - \dfrac{\partial H_z}{\partial \rho}\right)\mathrm{tg}\,\varphi, \end{cases} \tag{5}$$

et, comme les composantes de $\vec{r}$ sont par ailleurs (*fig.* 1)

$$r_\rho = \rho - \rho_0\cos(\varphi - \varphi_0), \qquad r_z = z - z_0, \qquad r_\varphi = -\rho_0\sin(\varphi - \varphi_0), \tag{6}$$

on trouve que l'équation (1) donnant $\bar{\sigma}$ se transforme en

$$(7)\quad \bar{\sigma} = \frac{e^2}{6mc^2}\int \frac{\rho F^2}{r^3}\Big\{ [2(z-z_0)^2 + 2(\rho^2+\rho_0^2) - 4\rho\rho_0\cos(\varphi-\varphi_0)]\cos^2\varphi + (z-z_0)\left[\frac{H_\rho}{\rho} - \left(\frac{H_\varphi}{\rho} + \frac{\partial H_\varphi}{\partial\rho}\right)\cos^2\varphi\right] - [\rho - \rho_0\cos(\varphi-\varphi_0)]\left[\frac{H_z}{\rho} - \frac{\partial H_\varphi}{\partial z}\cos^2\varphi\right] + \rho_0\sin(\varphi-\varphi_0)\left[\frac{\partial H_\rho}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial\rho}\right]\sin\varphi\cos\varphi\Big\}\, d\rho\, dz\, d\varphi.$$

Si nous effectuons maintenant le changement de variable $u = \varphi - \varphi_0$, nous pouvons remarquer que la constante d'écran $\bar{\sigma}$ peut être mise sous la forme d'une somme de trois intégrales, soit

$$(8)\quad \bar{\sigma} = I_1 + I_2 + I_3,$$

avec

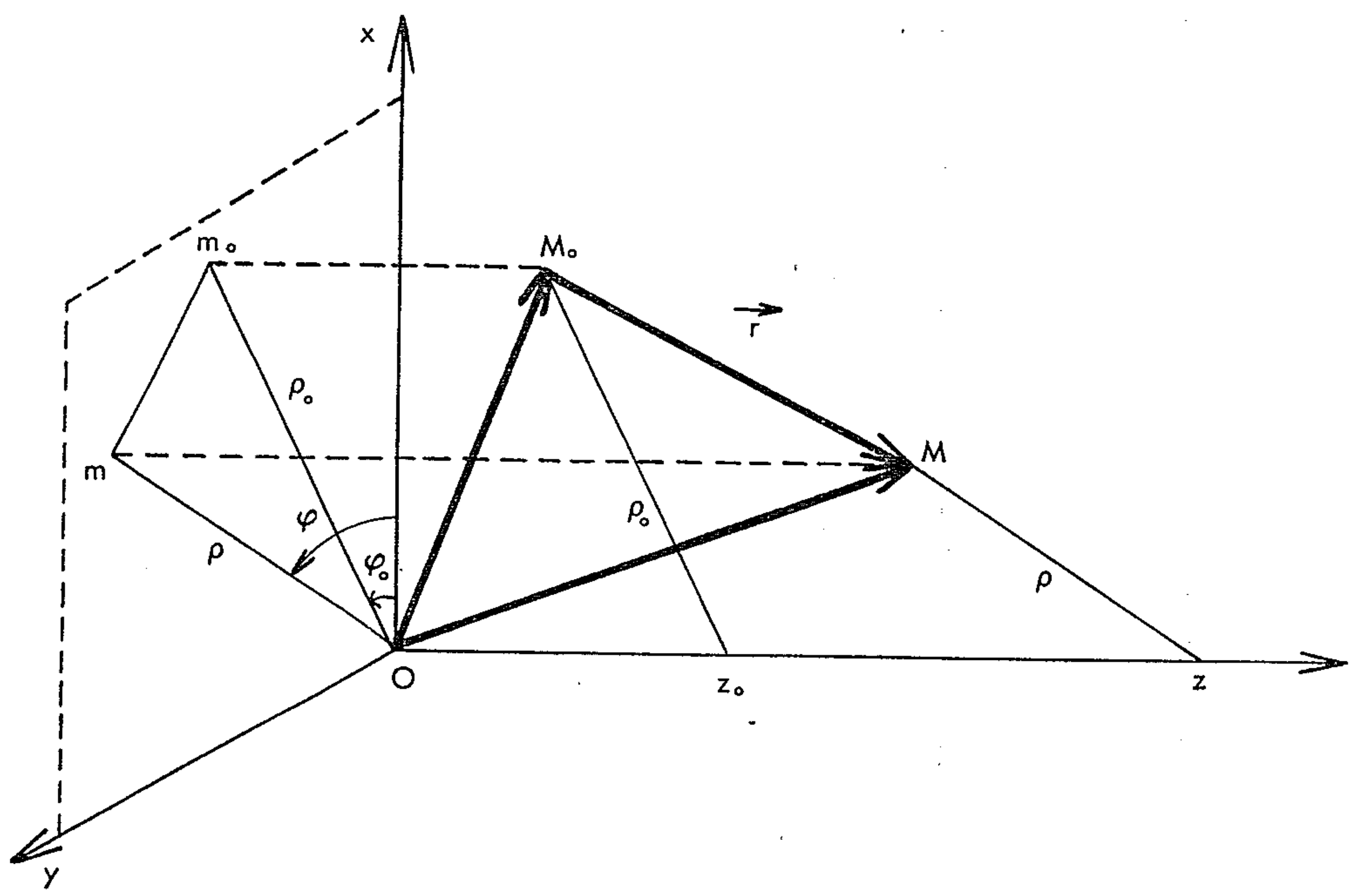
$$(9)\quad \begin{cases} I_1 = \sigma_\perp\cos^2\varphi_0 = \dfrac{e^2}{6mc^2}\cos^2\varphi_0 \displaystyle\int \frac{F^2}{r^3} \times \Big\{ [2\rho(z-z_0)^2 + 2\rho(\rho^2+\rho_0^2) - 4\rho^2\rho_0\cos u]\cos^2 u + (z-z_0)\left[H_\rho - \left(H_\varphi + \rho\dfrac{\partial H_\varphi}{\partial\rho}\right)\cos^2 u\right] - (\rho-\rho_0\cos u) \times \left[H_z - \rho\dfrac{\partial H_\varphi}{\partial z}\cos^2 u\right] + \rho\rho_0\sin^2 u\cos u\left[\dfrac{\partial H_\rho}{dz} - \dfrac{\partial H_z}{d\rho}\right]\Big\}\, d\rho\, dz\, du, \\[2ex] I_2 = \bar{\sigma}_{\parallel}\sin^2\varphi_0 = \dfrac{e^2}{6mc^2}\sin^2\varphi_0 \displaystyle\int \frac{F^2}{r^3} \times \Big\{ [2\rho(z-z_0)^2 + 2\rho(\rho^2+\rho_0^2) - 4\rho^2\rho_0\cos u]\sin^2 u + (z-z_0)\left[H_\rho - \left(H_\varphi + \rho\dfrac{\partial H_\varphi}{\partial\rho}\right)\sin^2 u\right] - (\rho-\rho_0\cos u) \times \left[H_z - \rho\dfrac{\partial H_\varphi}{\partial z}\sin^2 u\right] - \rho\rho_0\sin^2 u\cos u\left[\dfrac{\partial H_\rho}{\partial z} - \dfrac{\partial H_z}{\partial\rho}\right]\Big\}\, d\rho\, dz\, du, \\[2ex] I_3 = \dfrac{e^2}{6mc^2}\sin\varphi_0\cos\varphi_0 \displaystyle\int \frac{F^2}{r^3} \times \Big\{ [-4\rho(z-z_0)^2 - 4\rho(\rho^2+\rho_0^2) + 8\rho^2\rho_0\cos u]\sin u\cos u + 2(z-z_0)\left[H_\varphi + \rho\dfrac{\partial H_\varphi}{\partial\rho}\right]\sin u\cos u - 2(\rho-\rho_0\cos u)\rho\dfrac{\partial H_\varphi}{\partial z}\sin u\cos u - \rho\rho_0\sin u\left[\dfrac{\partial H_\rho}{\partial z} - \dfrac{\partial H_z}{\partial\rho}\right](\sin^2 u - \cos^2 u)\Big\}\, d\rho\, dz\, du. \end{cases}$$

Comme $r = \sqrt{(z-z_0)^2 + (\rho^2+\rho_0^2) - 2\rho\rho_0\cos u}$ est pair en u, on remarque immédiatement que les intégrants de I_1 et I_2 sont pairs en u tandis que l'intégrant de I_3 est impair par rapport à cette même variable. L'inté-

gration par rapport à u devant être effectuée de o à 2π, il en résulte $I_3 = 0$, d'où la relation

$$\bar{\sigma}(\rho_0, z_0, \varphi_0) = \bar{\sigma}_{\perp}(\rho_0, z_0)\cos^2\varphi_0 + \bar{\sigma}_{\parallel}(\rho_0, z_0)\sin^2\varphi_0. \tag{10}$$

Les constantes $\bar{\sigma}_{\perp}(\rho_0, z_0)$ et $\bar{\sigma}_{\parallel}(\rho_0, z_0)$ définies par (9) représentent respectivement les valeurs des constantes d'écran magnétique dans le plan perpendiculaire au plan nodal et passant par l'axe de la liaison ($\varphi_0 = 0$) et dans le plan nodal de l'orbitale Φ_0 ($\varphi_0 = \pi/2$). Les contributions $\bar{\sigma}$ pourront donc être obtenues sans difficultés à l'aide de (10) si nous disposons des deux diagrammes plans d'isoécran magnétique associés à $\bar{\sigma}_{\perp}$ et à $\bar{\sigma}_{\parallel}$.



Pour l'obtention de ces deux diagrammes, les méthodes déjà décrites pour les liaisons simples C—C et C—H [(4), (5)] de type σ seront encore utilisables moyennant quelques modifications de détail. Il est toutefois important de noter, dans le cas des triples liaisons (composés acétylèniques, nitriles, etc.), que la contribution moyenne de chaque électron π n'est pas donnée par

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{2}(\bar{\sigma}_{\perp} + \bar{\sigma}_{\parallel}). \tag{11}$$

Compte tenu des modes différents de levée de la dégénérescence suivant la direction d'application du champ magnétique extérieur $\vec{\mathcal{H}}$, la formule (11) ne deviendrait valable que si l'on convenait de remplacer H_z par zéro dans les équations (9).

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) J. GUY et F. CABARET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2854.

(2) J. GUY, J. R. DIDRY et A. SALÈS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2808.

(3) W. MAGNUS et F. OBERHETTINGER, *Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik*, Springer, 1948, p. 193.

(4) J. R. DIDRY et J. GUY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3042.

(5) J. R. DIDRY, J. GUY et F. CABARET, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1466.

(Laboratoire de Physique moléculaire de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude de l'anisotropie optique du polystyrène en fonction de la température.* Note (*) de MM. **Gilbert Weill** et **Claude Reiss**, transmise par M. Auguste Rousset.

On précise les conditions théoriques et expérimentales qui permettent de mesurer l'anisotropie moléculaire par diffusion de la lumière en fonction de la température. L'étude de polystyrènes révèle une décroissance plus ou moins étalée, suivant l'échantillon, des interactions à courte distance quand la température augmente.

La synthèse des polymères stéréoréguliers a attiré l'attention sur l'importance de l'ordre à courte distance dans les chaînes de polymère. L'effet de la tacticité sur les paramètres globaux de la molécule en solution (viscosité, rayon de giration) peut être masqué par les interactions à longue distance ([1]). Il est beaucoup plus facile à observer sur les phénomènes sensibles exclusivement aux interactions à courte distance : fréquences d'absorption infrarouge ([2]), résonance paramagnétique nucléaire ([3]), moments dipolaires ([4]). Tsvetkov ([5]) a également montré que l'anisotropie intrinsèque déduite des expériences de biréfringence d'écoulement est très sensible à la tacticité, en particulier dans le cas du polystyrène.

L'un de nous ([6]) a récemment discuté des possibilités offertes par la mesure de la composante dépolarisée de la lumière diffusée (H_v) pour l'étude des interactions à courte distance et mis en évidence par cette technique les importantes corrélations en orientation existant entre les noyaux phényliques d'une chaîne de polystyrène. Cette technique devrait donc être également favorable aux études de tacticité. Elle doit permettre de plus d'étudier la variation des interactions avec la température.

Avant de donner les résultats préliminaires obtenus par cette méthode, il nous faut insister sur les conditions expérimentales rigoureuses dans lesquelles la mesure doit être effectuée. Rappelons que la composante dépolarisée H_v de l'intensité diffusée par le soluté est obtenue par soustraction des quantités correspondantes pour la solution et le solvant corrigée de la fraction de volume du solvant dans la solution. H_v est alors lié à l'anisotropie de l'élément de répétition et à la structure de la chaîne par la formule

$$\frac{H_v}{C} = \frac{8}{15}\frac{\pi^4}{\lambda^4}\frac{N_0}{M_0}(\alpha-\beta)^2\left(1+\sum_{i\neq j}\frac{3\cos^2 a_{ij}-1}{2}\right),$$

où C est la concentration en éléments monomères, λ la longueur d'onde de la lumière incidente, N_0 le nombre d'Avogadro, M_0 la masse de l'élément de répétition, α et β les polarisabilités principales, a_{ij} l'angle entre les ellipsoïdes de polarisabilité de deux éléments i et j et la somme prise sur les N éléments de la chaîne.

La précision sur la mesure de H_v sera d'autant plus grande que la composante dépolarisée du solvant pur et la diffusion isotrope du soluté seront faibles, la deuxième condition limitant pratiquement les mesures aux masses moléculaires peu élevées et aux solvants d'indice voisin du polymère. Cette dernière condition est aussi celle que requiert la théorie pour minimiser les effets d'anisotropie du champ interne. Pour effectuer des variations thermiques il faudra de plus des solvants stables et peu volatils.

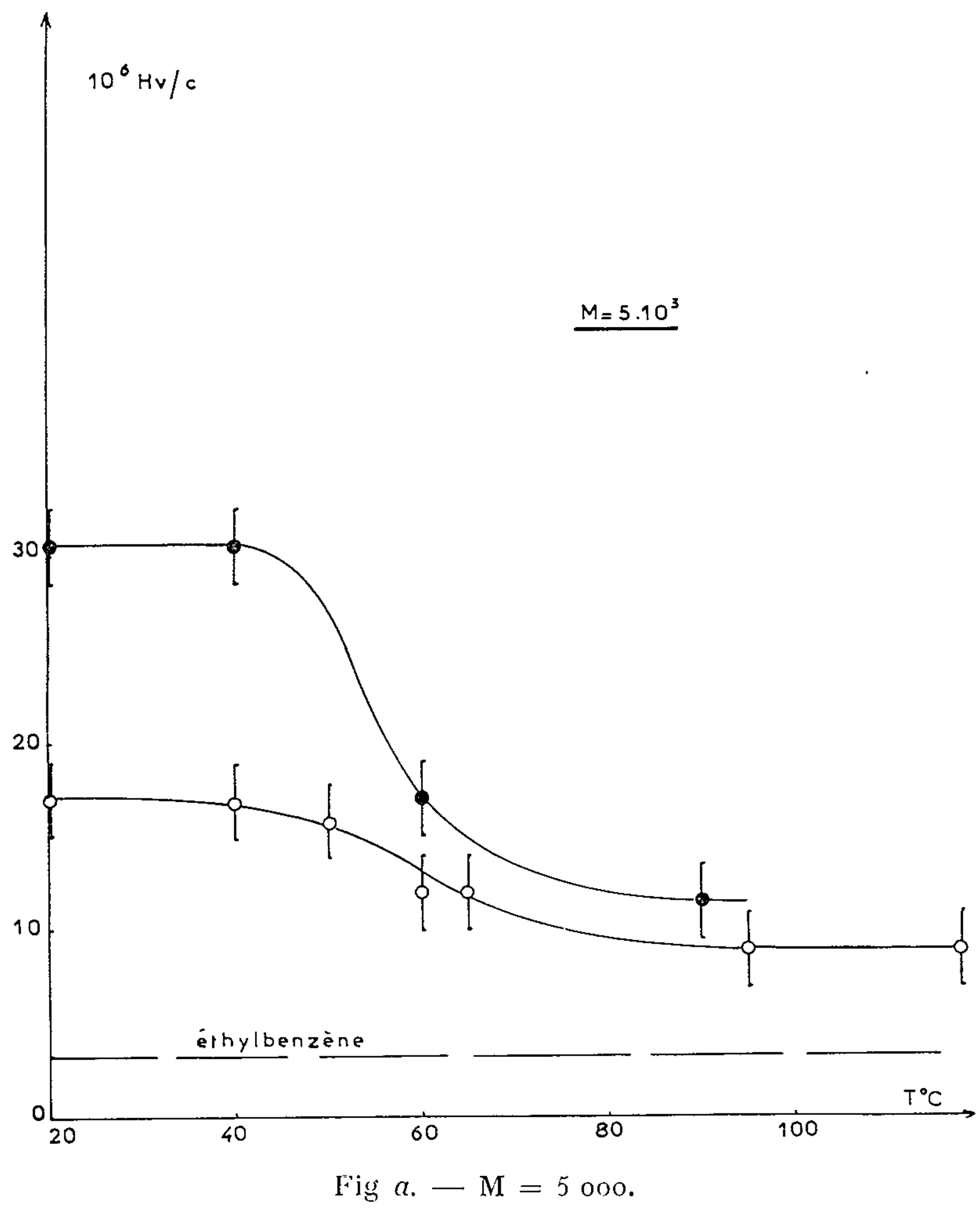


Fig *a*. — M = 5 000.

Variation de l'anisotropie du polystyrène avec la température.

Solution dans { le bromoforme, ●; la tétraline, ○; le toluène, ◓.

Ces conditions se révèlent contradictoires dans le cas du polystyrène et un compromis a été réalisé en utilisant comme solvants le bromoforme ($dn/dc \neq 0$), la tétraline ($dn/dc = 0{,}06$ et faible anisotropie) et le toluène ($dn/dc = 0{,}106$).

Nous avons alors utilisé deux polymères, l'un de masse 5 000 préparé par polymérisation thermique à température élevée dans CCl_4, l'autre de masse 3 000 préparé à basse température par une polymérisation anionique initiée par le phénylisopropylpotassium.

L'étalon de diffusion en fonction de la température est fourni par l'étude simultanée d'un échantillon de masse moléculaire connue. Les résultats sont donnés sur les figures *a* et *b*. La diminution de la valeur

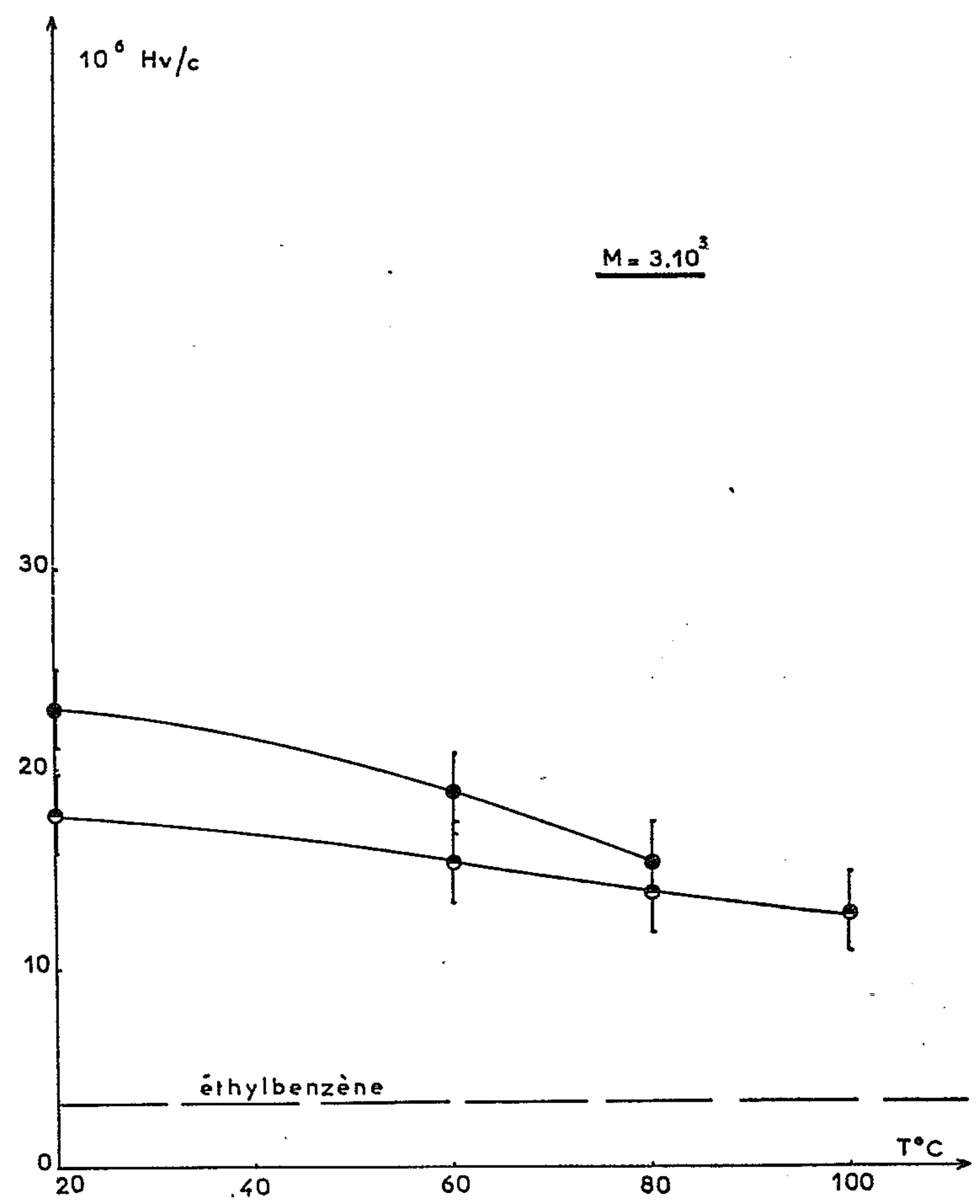


Fig. *b*. — M = 3 000.

Variation de l'anisotropie du polystyrène avec la température.

Solution dans { le bromoforme, ● ; la tétraline, ○ ; le toluène, ◓.

de H_v/C avec l'indice du solvant à température ambiante correspond aux effets de champ interne. Pour le polymère de masse 5 000, la courbe présente une brusque décroissance dans un domaine étroit de température aux alentours de 60° alors que le polymère de masse 3 000 présente une décroissance plus étalée à partir d'une valeur inférieure à température

ambiante. Dans les deux cas, la valeur de l'anisotropie à haute température reste supérieure à celle d'un noyau phénylique isolé. Une étude avec des polymères de tacticité reconnue permettrait d'interpréter ces résultats en terme de structure et d'une éventuelle transition des interactions à courte distance. On a signalé par ailleurs (7) que l'évolution en fonction de la température des propriétés physicochimiques de certains polymères présentait des accidents que la modification des interactions à courte distance, que nous venons de décrire, pourrait expliquer.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) W. A. Krigbaum, D. K. Carpenter et S. Newmann, *J. Phys. Chem.*, 62, 1959, p. 1589.

(2) T. Onishi et S. Krimm, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 2320.

(3) F. A. Bovey, *J. Pol. Sc.*, 46, 1960, p. 59.

(4) H. A. Pohl, R. Bacskai et W. P. Purcell, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1701.

(5) V. N. Tsvetkov, *J. Pol. Sc.*, 57, 1961, p. 787.

(6) G. Weill, *Ann. Phys.*, 6, 1961, p. 1063.

(7) *Voir*, par exemple, C. Reiss et H. Benoît, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 268; W. A. Krigbaum, F. Mark, J. G. Pritchard, W. L. Hunter et A. Ciferri, *Makromol. Chem.*, 65, 1963, p. 101.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Limites de dissociation de la molécule* SO. Note (*) de M. **Dominique Abadie** et Mme **Renée Herman**, présentée par M. Jean Lecomte.

Il n'a été possible d'identifier jusqu'ici avec certitude que deux états électroniques de la molécule SO qui sont : l'état fondamental $X\,^3\Sigma^-$ et l'état excité $B\,^3\Sigma^-$. On admet généralement, sans qu'on puisse le prouver avec certitude, que le premier état électronique se dissocie en atomes : O ($^3P_2$) + S ($^3P_2$) et le second en : O ($^3P_2$) + S ($^1D_2$) [(2), (3), (4)]. Un troisième état électronique est connu par les nombreuses perturbations observées dans la structure de rotation (1). C'est ainsi qu'on a constaté, en émission, un arrêt brusque des raies de rotation dans les bandes à $v' = 0$, 1, 2 et 3 de la transition $B\,^3\Sigma^- - X\,^3\Sigma^-$. Ce phénomène s'interprète comme résultant d'une prédissociation, provoquée par l'interaction avec un troisième état $^3\Pi$, dont la courbe de potentiel coupe celle de l'état $B\,^3\Sigma^-$. Cette prédissociation détermine, avec précision, la limite de dissociation de l'état fondamental. Norrish et Oldershaw (3) ont estimé l'énergie de dissociation $D_0 = 43\,220\ \text{cm}^{-1}$ de cet état, après avoir changé le numérotage des niveaux de vibration v''.

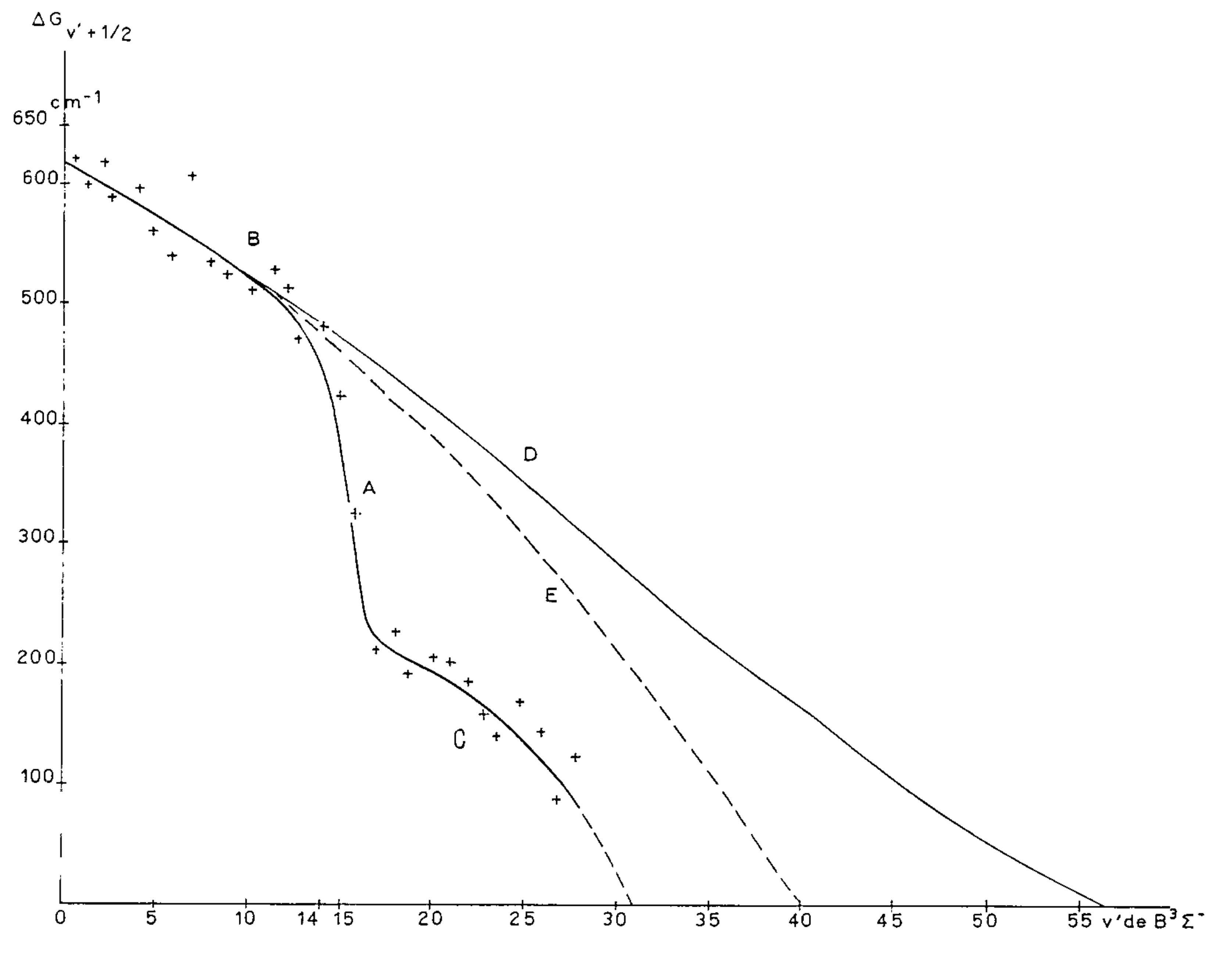
Au cours d'une étude sur l'absorption du radical SO, formé dans une combustion de H_2S provoquée par une photolyse à éclairs, Mc Grath et Mc Garvey (4) ont identifié, entre 2 200 et 1 900 Å, 23 nouvelles bandes, qu'ils ont attribuées aux transitions (7,0) à (29,0) du système $B\,^3\Sigma^- - X\,^3\Sigma^-$. Une importante perturbation de vibration s'observe au niveau supérieur : l'intervalle $\Delta G_{v'+(1/2)}$ décroît brusquement à partir de $v' = 15$. Mc Grath et Mc Garvey ont attribué cette perturbation à un croisement de courbes de potentiel.

Dans la présente Note, nous montrons que, en réalité, les bandes ultraviolettes appartiennent à deux transitions électroniques différentes, $B\,^3\Sigma^- - X\,^3\Sigma^-$ et $C - X\,^3\Sigma^-$, ayant des limites de dissociation différentes. Les bandes de Mc Grath et Mc Garvey pour $v' \leqq 15$ appartiennent à la première transition, et celles pour $v' \geqq 17$, à la seconde.

Dans ce but, nous avons tracé, sur la figure, la courbe représentant $\Delta G_{v'+(1/2)}$ en fonction de v' (courbe en trait plein BAC). Elle montre, autour de $v' = 15$ (région A de la figure), une anomalie due au croisement des courbes de potentiel. Les bandes pour $v' \leqq 15$ semblent appartenir à une transition ($B\,^3\Sigma^- - X\,^3\Sigma^-$) et les bandes pour $v' \geqq 17$, à une autre transition ($C - X\,^3\Sigma^-$), C étant un niveau inconnu. En effet, les bandes de la progression $v'' = 0$ de cette dernière transition sont notablement plus rapprochées que celles de la progression $v'' = 0$ de la première transition. La figure montre que les courbes B et C, relatives à ces deux

groupes de bandes, ne peuvent provenir du même état électronique supérieur.

Une très courte extrapolation de la courbe C donne la limite de dissociation 52 500 cm^{-1} de l'état C. Connaissant l'énergie de dissociation de l'état fondamental, $D_0 = 43\,220$ cm^{-1}, on obtient, pour l'énergie d'excitation des atomes résultant de la dissociation de l'état C, la valeur 9 280 cm^{-1}, ce qui correspond manifestement à l'atome S (^{1}D), dont l'énergie d'excitation est 9 239 cm^{-1} (5). Ainsi, on doit admettre que cet état électronique C se dissocie en atomes : O ($^3P_2$) + S ($^1D_2$).



Variation de $\Delta G_{(v'-1/2)}$ en fonction de v' pour l'état excité de SO.
Les valeurs observées suivent la courbe en trait plein BAC.
Le tronçon C tend vers une limite
correspondant à la dissociation en atomes : O ($^3P_2$) + S ($^1D_2$).
La courbe en trait interrompu E est obtenue par extrapolation du tronçon de courbe B à l'aide d'une formule à trois termes pour ΔG, et la courbe D, par l'extrapolation d'une formule à quatre termes, qui correspond à la dissociation en atomes : O ($^1D_2$) + S ($^3P_2$).

En ce qui concerne l'état $B^3\Sigma^-$, l'extrapolation de la courbe B vers $\Delta G_{(v'-1/2)} = 0$ est plus incertaine. Nous avons admis, tout d'abord, pour les niveaux de vibration de cet état, la relation

$$\Delta G_{v'+\frac{1}{2}} = \omega'_e - \omega'_e x'_e (2v' + 2) + \omega'_e y'_e (3v'^2 + 6v' + 3{,}25)$$

et déterminé, par la méthode des moindres carrés, en excluant les états $v' > 15$, les valeurs les plus probables des constantes moléculaires de vibration

$$\omega'_e = 624{,}086\ \text{cm}^{-1}; \qquad \omega'_e x'_e = +\ 3{,}405\ \text{cm}^{-1}; \qquad \omega'_e y'_e = -\ 0{,}0684\ \text{cm}^{-1}.$$

L'extrapolation vers $\Delta G_{v'+(1/2)} = 0$ donne la valeur limite $v' = 40$, la limite de dissociation 56 200 cm^{-1} et l'énergie d'excitation atomique 13 000 cm^{-1}. Celle-ci ne correspond à aucun état atomique connu de S ou de O. On peut admettre, soit une extrapolation de la courbe B de la figure vers la même limite que celle de l'état C, c'est-à-dire une dissociation en O ($^3P_2$) + S ($^1D_2$), soit une extrapolation vers une limite de dissociation égale à 59 088 cm^{-1}, atteinte pour $v' = 56$ et correspondant à une excitation atomique de 15 868 cm^{-1}, c'est-à-dire aux atomes : O ($^1D_2$) + S ($^3P_2$). La première hypothèse semble peu probable, en raison de la courbure trop prononcée, qui s'introduirait dans la région A de la figure. L'extrapolation vers la limite de 59 088 cm^{-1} introduit une légère inflexion, qui est souvent rencontrée pour les états excités, lorsqu'on a un réarrangement atomique dans la molécule aux niveaux de vibration élevés. Dans ce cas, pour rendre compte de la courbe BD, on est conduit à ajouter un terme complé mentaire $\omega'_e z'_e$ dans la formule donnant l'énergie de vibration G (v'). Par approximations successives, on trouve

$$\omega'_e z'_e = -\ 0{,}000586\ \text{cm}^{-1}.$$

Une conséquence intéressante de ces interprétations est que la valeur de l'énergie de dissociation de l'état fondamental, dont nous nous sommes servis, $D_0 = 43\ 220\ \text{cm}^{-1}$, déduite des effets de prédissociation causés par l'état $^3\Pi$, se trouve confirmée si l'on admet que l'état C se dissocie en : O ($^3P_2$) + S ($^1D_2$). Il en résulte également, comme l'avait supposé Martin, que l'état $^3\Pi$ possède même limite de dissociation que l'état fondamental.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) D. ABADIE et L. HERMAN, *J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 4, 1963, p. 1.
(2) E. V. MARTIN, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 167.
(3) R. G. W. NORRISH et G. A. OLDERSHAW, *Proc. Royal Soc.*, A, 249, 1959, p. 498.
(4) W. D. MC GRATH et J. J. MC GARVEY, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 1574.
(5) CH. MOORE, *Atomic Energy Levels*, Circular of the National Bureau of Standards, 1949.

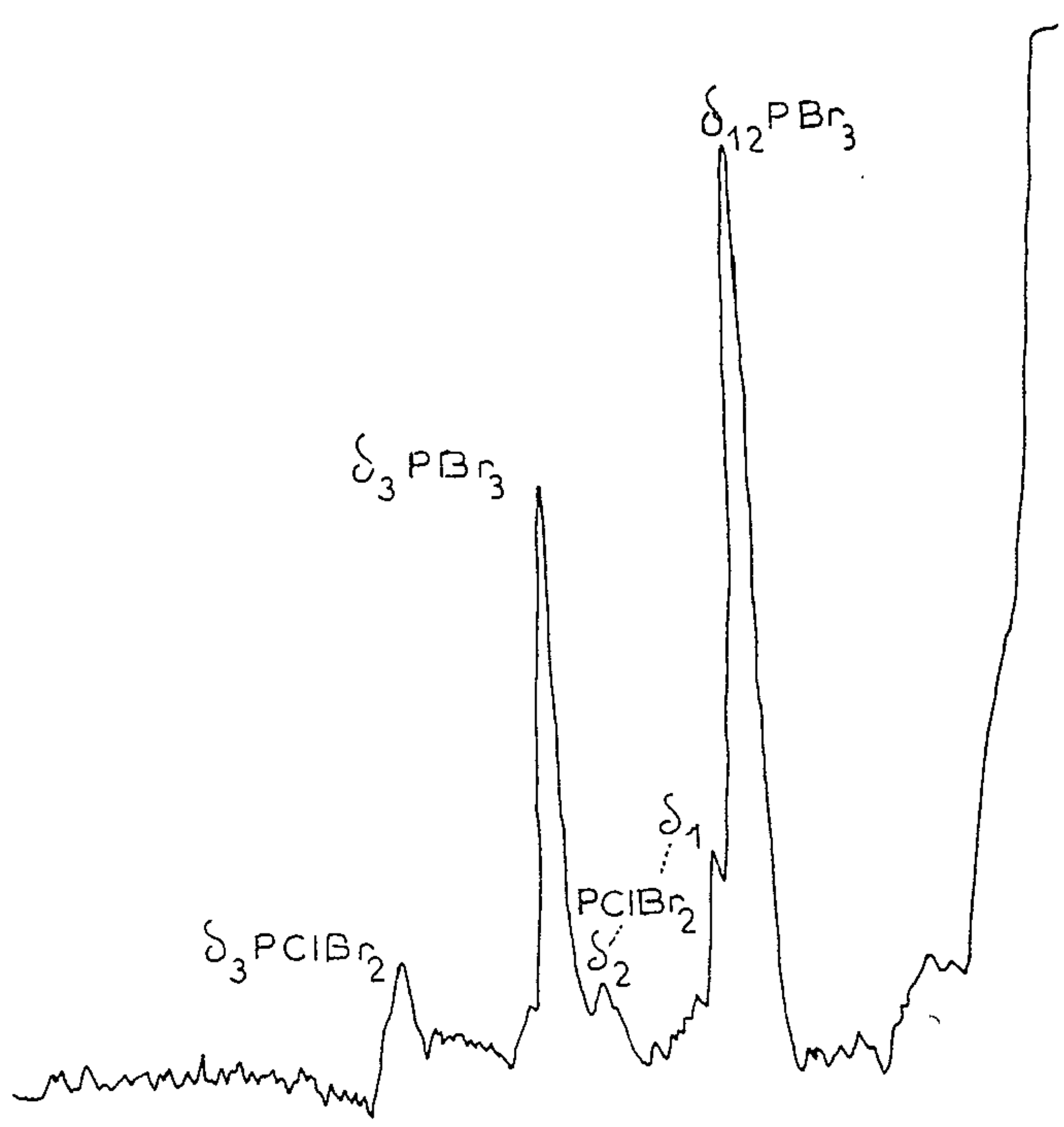
(*Observatoire de Meudon.*)

EFFET RAMAN. — *Excitation de spectres Raman par la raie 5 350 Å du thallium.* Note (*) de Mme **Monique Crunelle-Cras** et M. **Michel Delhaye**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les radiations, couramment utilisées pour produire l'effet Raman, sont les raies d'émission du mercure 4 047, 4 358 et 5 460 Å et, parfois, pour l'étude de substances colorées ou photosensibles, des raies de plus grande longueur d'onde émises par des lampes à hélium, à cadmium ou à vapeurs alcalines.

La mise au point de spectrographes à réseau, qui allient d'excellentes qualités de dispersion et de luminosité, nous a amenés à rechercher une radiation excitatrice, située vers le milieu du spectre visible, et susceptible d'être émise avec un bon rendement par des lampes de grande puissance. La raie verte 5 350 Å du thallium nous a paru intéressante à cet égard, car la majeure partie de l'énergie, émise dans le visible par les lampes à thallium, y est concentrée. Cependant il n'existe, sur le marché, que des tubes de quelques dizaines de watts et la réalisation de lampes à cathodes chaudes de grande puissance semble difficile, en raison de la basse tension de vapeur de cet élément et de la faible durée de vie des électrodes.

L'emploi de lampes à haute fréquence sans électrodes nous a paru le plus indiqué dans ce cas [1]. Nous avons réalisé des lampes annulaires,



Spectre Raman d'un mélange de chlorobromures de phosphore excité par 5 350 Å.

en silice fondue, fortement couplées à l'inducteur d'un générateur de 2 kW fonctionnant vers 3 MHz, refroidies par ventilation forcée.

Ces lampes contiennent un gaz rare, argon ou hélium, sous une pression de l'ordre du millibar, et un excès de thallium métallique. Au début du fonctionnement, le spectre du gaz d'allumage est prépondérant; mais, au bout de quelques minutes, la tension de vapeur du thallium apparaît suffisante pour que la raie 5 350 Å soit émise avec un excellent rendement.

Le tube contenant l'échantillon, dont on veut étudier le spectre Raman se place dans l'axe de la lampe, entouré d'une jaquette à circulation d'eau et d'un filtre au nitrite de potassium absorbant l'ultraviolet. La lumière diffusée est analysée par un spectrographe à réseau plan ouvert à F/7 (dispersion réciproque 20 cm^{-1}/mm). Le spectre, représenté sur la figure 1, a été obtenu dans ces conditions, avec un temps de pose de 15 mn, avec des plaques Kodak OaD, alors qu'il fallait environ 30 mn pour photographier le même spectre, excité par la raie 5 460 Å émise par une lampe à mercure hélicoïdale de 2,5 kW. Ces premiers résultats semblant intéressants, nous poursuivrons cette étude par la mesure des largeurs de raies et des possibilités de réabsorption de la radiation excitatrice.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) M. Delhaye, *Spectrochimica Acta*, 1957, p. 485; Proc. Coll. Spec. Int. VI.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences,*
103, *rue Barthélemy-Delespaul, Lille, Nord.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Étude de la relaxation hyperfine de la vapeur de rubidium.* Note (*) de Mme **Marie-Anne Bouchiat** et M. **Jean Brossel**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude de la relaxation hyperfine de la vapeur de rubidium (en l'absence de gaz) a mis en évidence l'effet de la paroi et celui des collisions Rb-Rb. Les sections efficaces d'échange ^{85}Rb-^{85}Rb, ^{87}Rb-^{87}Rb et ^{85}Rb-^{87}Rb ont été mesurées et trouvées égales.

De nombreux auteurs ont étudié la relaxation d'atomes alcalins orientés par pompage optique. Une étude théorique du problème a été faite [1] dans le cas où l'interaction produisant la relaxation satisfait au critère de « moyennage » par lem ouvement, et où le hamiltonien correspondant ne fait intervenir que le spin électronique $\vec{S}$ de l'alcalin. On peut prévoir ainsi l'évolution dans le temps d'observables telles que $\langle S_z \rangle$, polarisation électronique moyenne, ou $\langle \vec{S}.\vec{I} \rangle$ (I, spin nucléaire de l'alcalin), fonction linéaire des populations des deux niveaux hyperfins $F_\pm = I \pm 1/2$ de l'état fondamental.

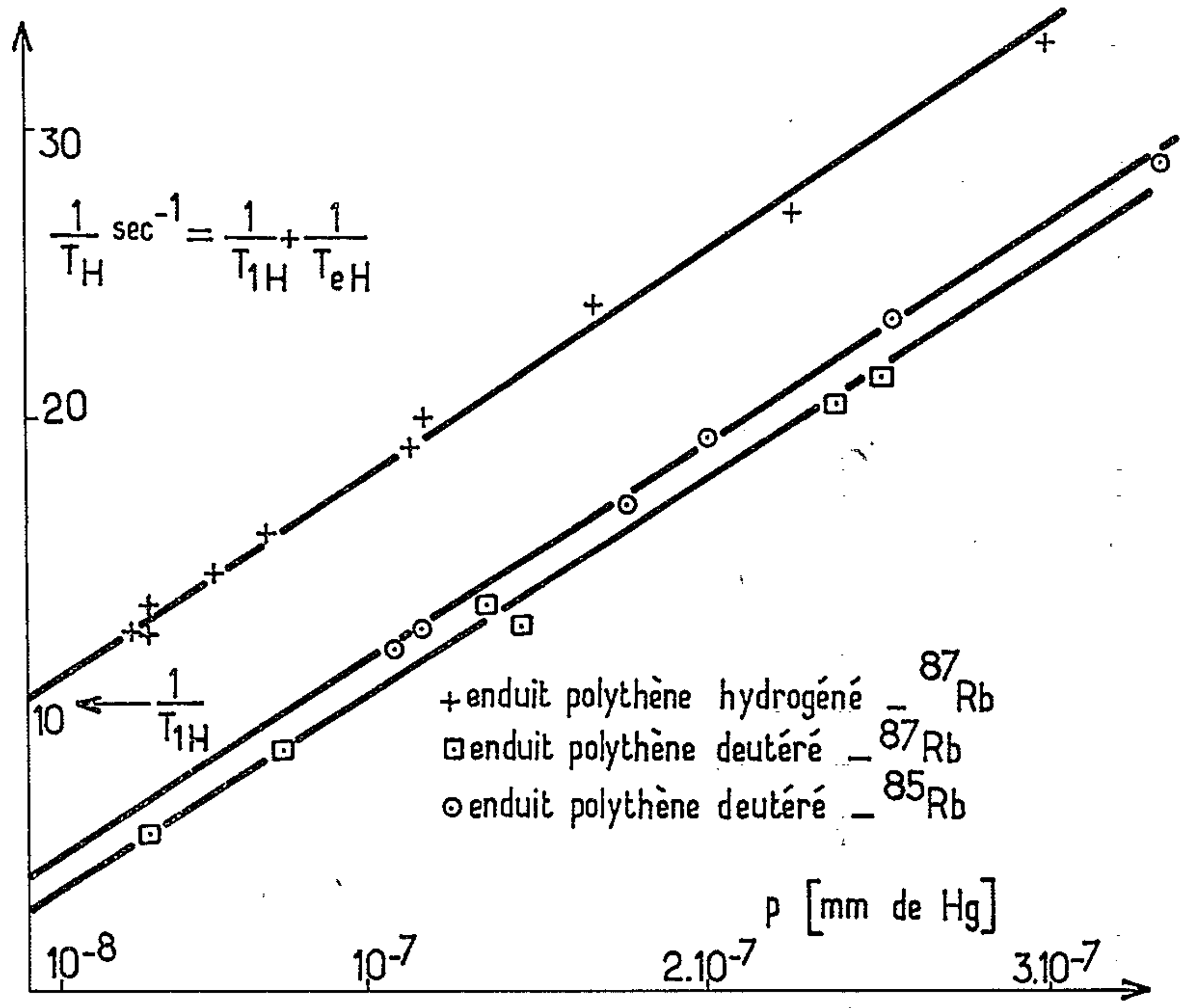
Les vérifications expérimentales [2] ont porté, à ce jour, sur la relaxation de $\langle S_z \rangle$, lors de collisions de l'atome de rubidium sur des parois de paraffines saturées. La vapeur était orientée par irradiation avec la raie D_1 (7 947 Å) polarisée circulairement (droite σ^+). La lumière absorbée sur ce faisceau, L_a, est égale à $1/2 - \langle S_z \rangle$, lorsque les intensités i_a et i_b des deux composantes hyperfines de la raie D_1 utilisée *ont la même intensité*. Les expériences décrites ci-dessous ont trait au contraire à l'observable $\langle \vec{S}.\vec{I} \rangle$. Le pompage est effectué avec les raies D_1 et D_2 *non polarisées :* la vapeur n'acquiert pas de polarisation électronique : $\langle S_z \rangle = 0$. En outre, les intensités i_a et i_b des deux composantes hyperfines de D_1 (et de D_2) sont très différentes.

Sous l'effet de cette irradiation (pompage « hyperfin »), une répartition de population non boltzmanienne s'établit entre F_+ et F_-. Dans ces conditions, la lumière absorbée L'_a sur le faisceau pompant, vaut $L'_a = L_0 + k \langle \vec{S}.\vec{I} \rangle$ (k dépendant de i_1 et i_2). Sa mesure permet d'étudier la relaxation de l'observable $\langle \vec{S}.\vec{I} \rangle$, relaxation « hyperfine », *longitudinale* (puisque aucune cohérence n'est introduite dans le système).

L'expérience a porté sur les isotopes ^{85}Rb (99,6 %) et ^{87}Rb (98,2 %); la source pompante contient le même isotope que la cellule, mais la lumière traverse un filtre contenant l'autre isotope. A cause des coïncidences (approximatives) bien connues des composantes hyperfines des deux isotopes [3] pour D_1 et D_2, la lumière ainsi filtrée contient des intensités i_1 et i_2 très différentes [on améliore considérablement [4] les coïnci-

dences précédentes et le rendement de l'opération en remplissant le filtre de ^{85}Rb d'argon à une pression de 77 mm et celui de ^{87}Rb d'hélium à 100 mm]. Les cellules sont recouvertes d'enduits de paraffines saturées et *vides de gaz*. La relaxation est donc produite par les collisions sur la paroi et par les collisions d'échange Rb-Rb. La théorie ([4]) montre que la relaxation paroi de $\langle \vec{S}.\vec{I} \rangle$ est exponentielle de constante T_{1H}. On trouve de même ([5]) que, lorsque $\langle S_z \rangle$ est nul, l'interaction d'échange relaxe exponentiellement $\langle \vec{S}.\vec{I} \rangle$ avec une constante de temps T_{eH}. En résumé, la relaxation « hyperfine » doit être exponentielle de constante T_H,

$$\frac{1}{T_H} = \frac{1}{T_{1H}} + \frac{1}{T_{eH}}. \tag{1}$$



L'expérience confirme pleinement ce fait. Nous avons fait l'étude de la relaxation de $\langle \vec{S}.\vec{I} \rangle$ dans le noir, en utilisant les séquences décrites par Franzen ([6]). Nous n'avons jamais décelé de *déviations par rapport à une exponentielle unique*. Nous pouvions ajuster séparément la température θ_1 de la paroi de la cellule et celle θ_2 du réservoir de rubidium. La tension de vapeur de rubidium était effectivement contrôlée de façon réversible par θ_2. [Il faut prendre grand soin de ne jamais contaminer la cellule, au remplissage et ensuite ($\theta_2 < \theta_1$).]

θ_1 étant donné (T_{1H} fixé), on fait varier θ_2. La figure 1 montre que $1/T_H$ est une fonction linéaire du nombre d'atomes N de rubidium. Ceci confirme l'équation (1) puisque $1/T_{eH} = \alpha N$. L'ordonnée à l'origine donne $1/T_{1H}$ (paroi). On voit que, pour un enduit hydrogéné, dès 25°C, la relaxation

d'échange est dominante. (Des mesures similaires ont montré au contraire que $\langle S_z \rangle$ n'est pas affecté par l'échange entre atomes identiques.)

θ_2 (et $1/T_{eII}$) étant fixes, on vait varier θ_1. On trouve que $1/T_{III}$ ne varie pas (pour $\langle S_z \rangle$ au contraire, T_I croît légèrement jusque vers 70°C).

Il est donc justifié d'opérer dans des conditions expérimentales plus simples où $\theta_1 = \theta_2$, ce que nous avons fait. Pour des cellules très diverses, nous avons toujours obtenu, pour la courbe $1/T_{II}$ (N), des droites parallèles à celle de la figure. N est donc bien le même dans toutes les cellules. Nous avons d'ailleurs comparé l'absorption optique de ces cellules à celle d'une cellule contaminée à dessein et remplie à coup sûr par la vapeur *saturante*. Le résultat de nos mesures indique que, dans nos cellules non contaminées, la tension de vapeur de rubidium est inférieure dans un rapport $1,2 \pm 0,1$ à la tension de vapeur saturante. Ce résultat n'est pas surprenant : il signifie seulement que le temps nécessaire à l'absorption des atomes de rubidium, dans l'enduit ou dans le getter, est environ 5 fois plus long que le temps de remplissage de la cellule à partir du réservoir par l'intermédiaire du capillaire [7].

Les droites relatives à ^{85}Rb et ^{87}Rb sont parallèles : T_{eII} est le même pour les deux isotopes. La théorie indique qu'il est indépendant de I. On en déduit que, à la précision de nos mesures, les *sections efficaces d'échange* ^{85}Rb-^{85}Rb *et* ^{87}Rb-^{87}Rb *sont égales*. On trouve, d'autre part, qu'en moyenne $1/T_{III}$ (paroi) est environ 1,5 fois plus court pour ^{85}Rb que pour ^{87}Rb pour un enduit hydrogéné ou deutéré. Ceci résulte [1] de ce que l'écart hyperfin de ^{85}Rb est plus petit que celui de ^{87}Rb.

Enfin, pour un isotope donné, T_{III} est plus long (facteur de 1,5 à 4) pour un enduit deutérié que pour un enduit hydrogéné (*figure*).

Nous avons fait des mesures pour un isotope donné dans le rubidium *naturel*. La théorie de la relaxation d'échange indique que si $\langle S_z \rangle = 0$, les $\langle \vec{S}.\vec{I} \rangle$ relatifs aux deux isotopes ne sont pas couplées et relaxent exponentiellement. On trouve bien que tel est le cas. On trouve alors pour $1/T_{II}$, en fonction du nombre *total* N d'atomes, une droite parallèle aux précédentes. On peut montrer qu'il en résulte que la section d'échange ^{87}Rb-^{85}Rb est égale aux précédentes.

La valeur de cette section d'échange souffre de l'incertitude habituelle sur la valeur de N. Nous avons choisi de prendre les valeurs données dans la référence [8] pour la pression de vapeur saturante à la température absolue T :

$$\log_{10} p = -\frac{4\,560}{T} + 12,00 - 1,45 \log_{10} T.$$

Si l'on définit la section efficace d'échange par $1/T_{eII} = N\bar{v}Q$ (v, vitesse quadratique moyenne), on obtient $Q = 8.10^{-14}$ cm^2; cette valeur est tout

à fait comparable à celle obtenue par Carver [9] à partir des mesures de largeur ($1/\pi T_2$) de la transition hyperfine de ^{87}Rb.

Si, par contre, on assimile chaque atome à une sphère de rayon $\sigma/2$, un calcul classique plus rigoureux du nombre de collisions par seconde [10] conduit à une autre définition de la section efficace :

$$\frac{1}{T_{\text{ell}}} = 4 N \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}},$$

ce qui donne ici la valeur

$$\pi\sigma^2 = 6.10^{-14}\,\text{cm}^2.$$

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) M.-A. Bouchiat, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 379.

(2) M.-A. Bouchiat et J. Brossel, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3828 et 3650.

(3) H. Kopfermann et H. Kruger, *Z. Phys.*, 103, 1936, p. 485.

(4) S. Ch'en et M. Takeo, *Rev. Mod. Phys.*, 29, 1957, p. 51.

(5) F. Grossetête, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(6) W. Franzen, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 850.

(7) John T. Sibilia, *Thesis*, Princeton University, 1962, p. 25.

(8) *Metals reference handbook*, II, p. 655, Butterworths Scientific Publication Colin J. Smithells, London, 1962.

(9) T. R. Carver, *The Ann Arbor Conference on Optical Pumping*, University of Michigan, 1959, p. 29.

(10) Mitchell et Zemansky, *Excited atoms and Resonance radiation*, Cambridge University Press.

(*Laboratoire de Physique de l'E. N. S.,*
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Mise en évidence d'une corrélation entre les bandes d'absorption diélectrique de l'isolant remplissant une ligne coaxiale et l'atténuation d'impulsions brèves se propageant sur cette ligne.* Note (*) de M. **Robert Desbrandes**, présentée par M. Jean Coulomb.

Les mesures d'atténuation en amplitude d'impulsions brèves à haute tension alimentant une ligne coaxiale en fonction de la tension de crête desdites impulsions montrent des anomalies différentes selon l'isolant et la nature du conducteur métallique central. Une corrélation existant avec les absorptions microondes, une explication est proposée.

Des mesures systématiques de variation d'atténuation en amplitude d'impulsions brèves sur une ligne coaxiale en fonction de la tension de crête ont été entreprises avec différents diélectriques. L'appareillage utilisé consiste en un générateur d'impulsions à thyratron 4 C 35 alimenté en tension variable de 2 000 à 6 000 V. Le thyratron est déclenché 2 500 fois par seconde. La décharge d'un condensateur de 250 pF dans une ligne de 75 Ω longue de 10 m fournit une impulsion dont le temps de montée est de 7 ns. La figure 1 représente schématiquement le générateur d'impulsion et le tube formant ligne coaxiale. Un diviseur résistant permet de mesurer le signal d'entrée et un diviseur identique placé en milieu de ligne mesure le signal atténué. De cette manière, le signal réfléchi par la désadaptation résiduelle inévitable du bout de la ligne arrive après l'instant où s'effectue la mesure et n'est pas gênant. La mesure des amplitudes est faite par un montage à diode tunnel à polarisation variable. La précision de commutation de la diode permet d'évaluer des variations relatives d'amplitude de crête de 0,1 %.

Les impulsions ont été photographiées sur un oscilloscope échantillonneur à l'entrée et au milieu de la ligne. Les photographies prises pour des tensions d'alimentation de 2 000, 4 000 et 6 000 V permettent de définir l'amplitude des impulsions pour chaque tension anode et le champ électrique axial auquel est soumis le conducteur central.

On montre (*fig.* 2) l'atténuation de l'amplitude de l'impulsion en fonction de la tension d'anode du thyratron. La courbe du haut a été obtenue avec de l'air dans l'espace annulaire et celle du bas avec de l'acétone. On observe entre ces deux courbes des différences (creux vers 5 000 V/m) qui ne s'expliquent pas par des erreurs de mesures.

On a porté sur la figure le champ électrique axial existant sur le conducteur central dans le cas de l'acétone.

D'autre part, sur la figure 3, on montre respectivement l'atténuation obtenue pour l'acétone avec un conducteur central en argent (courbe du haut) et un conducteur central en or (courbe du bas). On remarque que les anomalies se produisent pour des valeurs différentes du champ électrique.

On a d'abord vérifié que ces anomalies ne provenaient pas d'un changement dans la forme du spectre de Fourier des impulsions. Lors de l'augmentation de la tension anode, les impulsions se déduisent les unes des autres par une simple multiplication des ordonnées. En conséquence, les spectres de Fourier se déduisent aussi les uns des autres par multiplication des ordonnées. On a trouvé une rapide décroissance de l'amplitude de ce spectre vers 80 MHz.

Selon l'auteur, les anomalies rencontrées constituent le début d'une vérification expérimentale des idées théoriques suivantes.

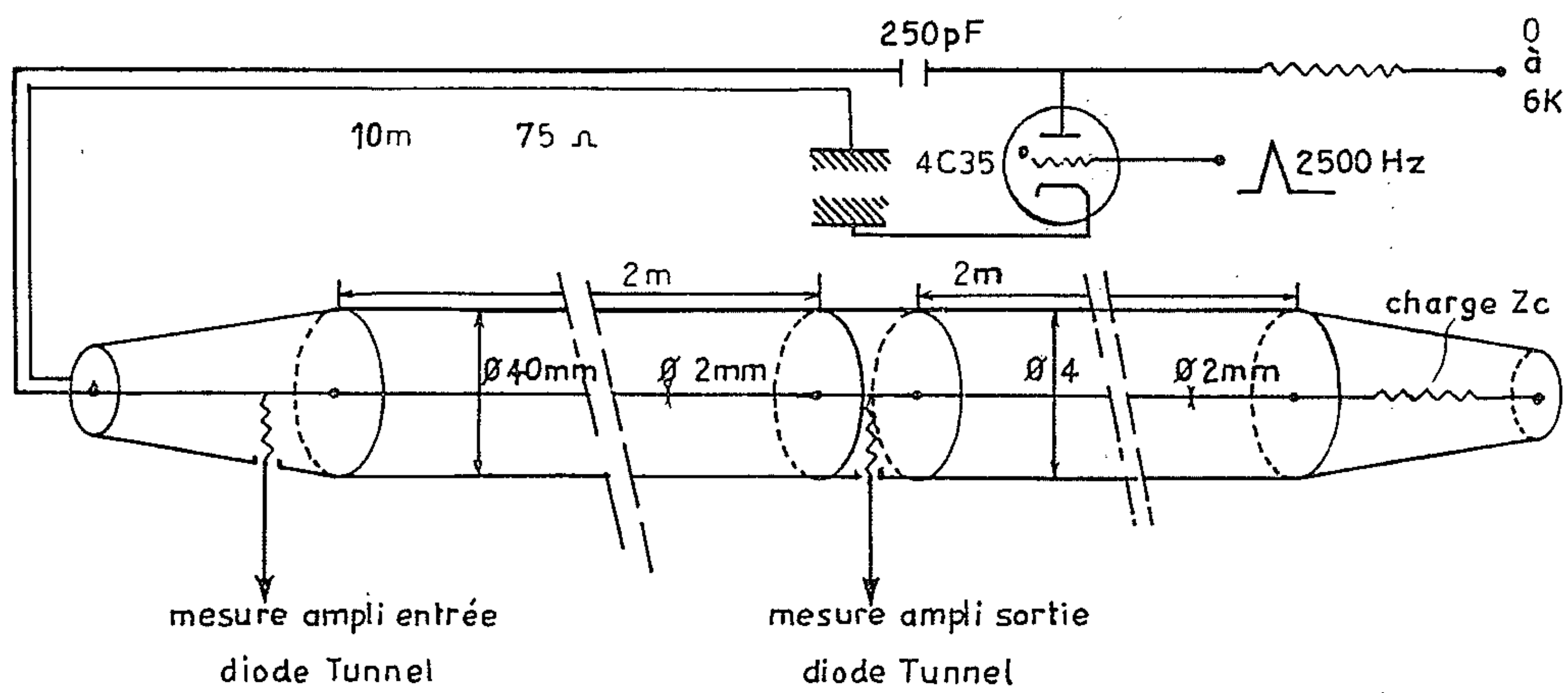


Fig. 1.

Dans le métal, il existe des électrons de conduction qui sont susceptibles de changer de niveau d'énergie. Ce sont ceux qui sont au voisinage de la surface de Fermi. Ils ont un libre parcours moyen Λ entre deux collisions qui leur permet d'acquérir une énergie supplémentaire, fonction du champ électrique E au sein du métal. Ceci est la théorie simple dite « cinétique » (1). L'énergie acquise par les électrons susceptibles de transiter sera $\varepsilon = \Lambda E$. Cette énergie sera échangée avec le réseau et prendra la forme de phonons de fréquence $\nu = E/h$ (h, constante de Planck).

En mettant dans le voisinage immédiat du métal un corps qui a des absorptions importantes pour certaines fréquences correspondant à la fréquence ν, une modification du spectre de phonons du métal se produira, entraînant une plus grande dissipation d'énergie dans la ligne qui se manifestera par une augmentation de l'atténuation en amplitude.

Numériquement, on obtient les résultats suivants. On sait que l'absorption diélectrique de l'acétone a lieu vers 30 GHz (2).

Le champ électrique pour lequel a lieu l'anomalie avec le conducteur d'argent est de 5 000 V/m.

L'argent utilisé (99,9 % du commerce) a un libre parcours moyen estimé, d'après sa résistivité, à 250 Å. L'énergie acquise par les électrons est donc $1{,}25.10^{-1}$ eV, d'où une fréquence de phonons de 30 GHz.

L'or très pur utilisé a un libre parcours moyen électronique de l'ordre de 400 Å [3], ce qui, pour un champ de 3 000 V/m correspondant à l'anomalie (*fig.* 3), donne une énergie de $1,2.10^{-4}$ eV et une fréquence de phonons de 28,8 GHz.

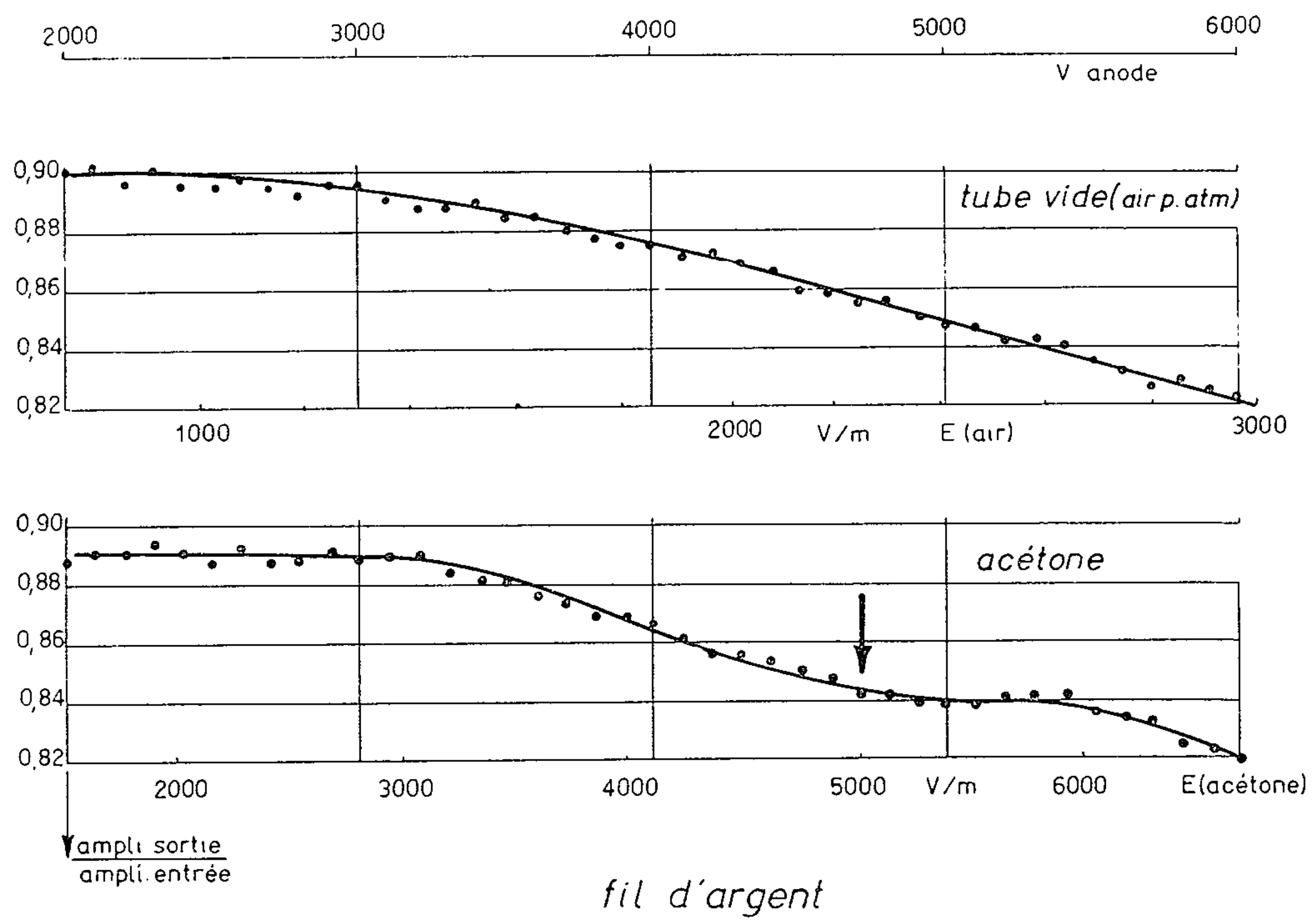


Fig. 2.

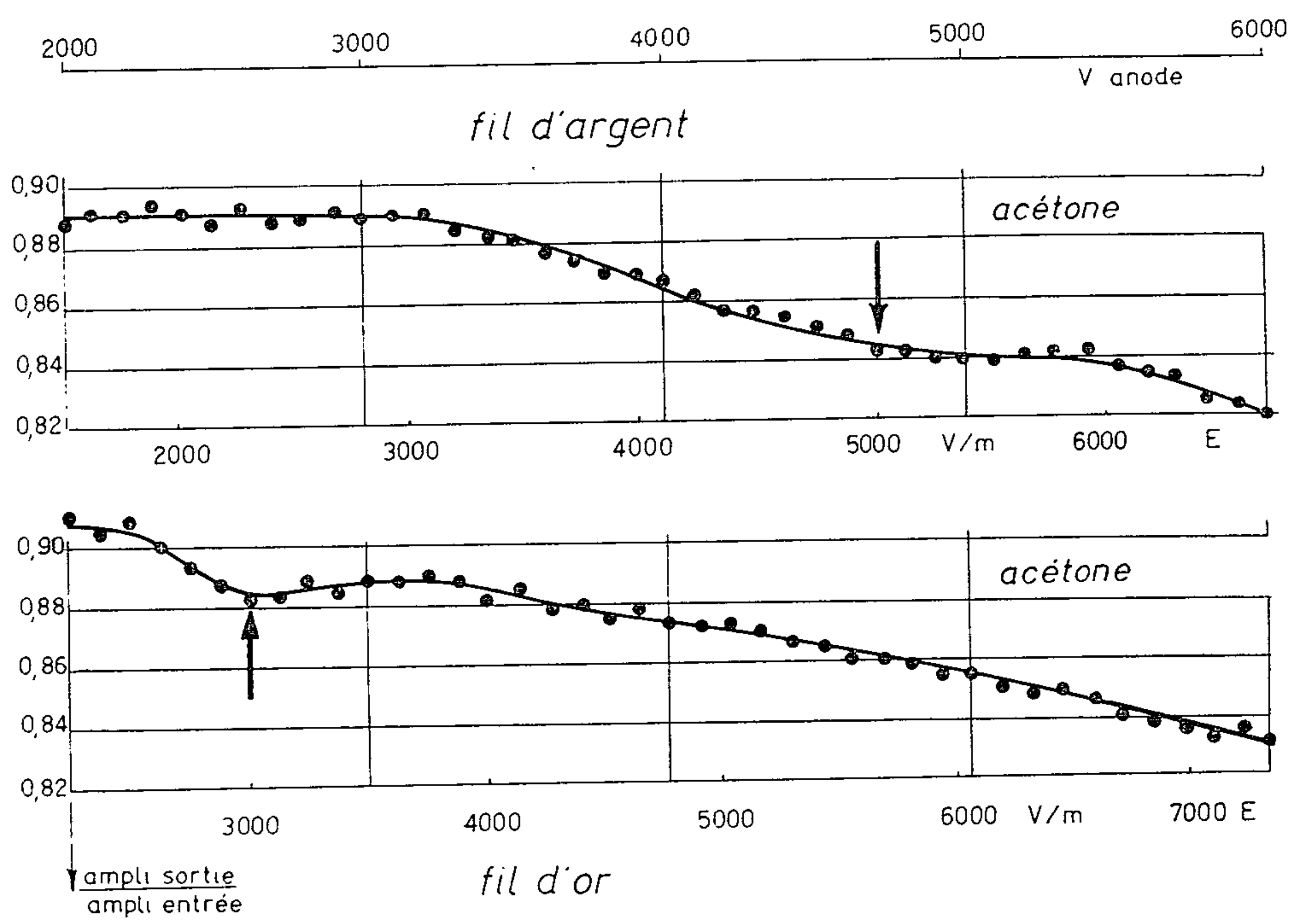


Fig. 3.

Le phénomène présenté a l'avantage de mettre en évidence les absorptions dans une région encore peu explorée (10 à 100 GHz) ou inversement de déterminer le libre parcours moyen électronique des métaux avec des substances dont le spectre est connu.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) J. M. ZIMAN, *Electrons and Phonons*, Oxford, 1960, p. 257.

(2) P. ABADIE, Note préliminaire n° 22 du Laboratoire National de Radioélectricité, 1942, p. 1 à 37. Réf. C. N. R. S. 6003-14.

(3) C. KITTEL, *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod, 1958, p. 237.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison.*)

Remarques sur la Note précédente,
par M. **JEAN COULOMB**.

Il faut considérer les idées de M. Desbrandes comme une simple hypothèse de travail, utile pour souligner l'importance théorique de ses recherches, et invitant à une confirmation indépendante des mesures délicates sur lesquelles elles reposent.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de l'hydrolyse de l'ion* Zn^{2+} *à* 25°C *en présence de chlorures alcalins en excès.* Note (*) de MM. **Gilbert Schorsch** et **Jean Byé**, transmise par M. Paul Pascal.

Les réactions d'hydrolyse de l'ion Zn^{2+} doivent s'écrire, dans le domaine de concentrations étudié :

$$Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Zn\,OH^{+} + H^{+},$$
$$2\,Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Zn_2OH^{3+} + H^{+}$$

Les constantes d'hydrolyse ont été déterminées dans les solutions de fond KCl et NaCl 2M à 25°C.

Principe. — L'étude de l'hydrolyse de l'ion Zn^{2+}

$$p\,Zn^{2+} + q\,H_2O \rightleftharpoons Zn_p(OH)_q^{(2p-q)+} + q\,H^{+}, \tag{1}$$

dont nous désignons la constante d'équilibre par K_{pq}, est remplacée par l'étude de l'équilibre

$$p\,Zn^{2+} + q\,OH^{-} \rightleftharpoons Zn_p(OH)_q^{(2p-q)+}, \tag{2}$$

de constante K'_{pq} telle que

$$K_{pq} = K_w^q\,K'_{pq}, \tag{3}$$

K_w étant le produit ionique apparent de l'eau dans la solution de sel de fond utilisée.

Soit A la concentration analytique des ions OH^-, a leur concentration réelle, B et b les grandeurs correspondantes pour l'ion Zn^{2+}. Ces grandeurs sont exprimées en moles par litre. Désignons par x le rapport A/B, ou *degré d'alcalinité* du mélange.

Dans la mesure où les ions OH^- introduits sont *totalement* engagés dans la formation d'un ion basique unique, la concentration de cet ion basique est égale à

$$\frac{A}{q} = \frac{Bx}{q}. \tag{4}$$

L'application de la loi d'action de masses à l'équilibre (2) conduit donc à

$$\frac{Bx}{q} = K_{pq}\,b^p a^q. \tag{5}$$

Comme, par ailleurs, x est toujours petit (au plus 0,023), on a pratiquement $B = b$, ce qui donne

$$x = q\,K_{pq}\,B^{p-1} a^q. \tag{6}$$

Posons colog $B = pB$ et colog $x = px$. Comme pH et log a ne diffèrent que par la constante log K_w, la dérivation logarithmique de (6) donne les deux relations fondamentales :

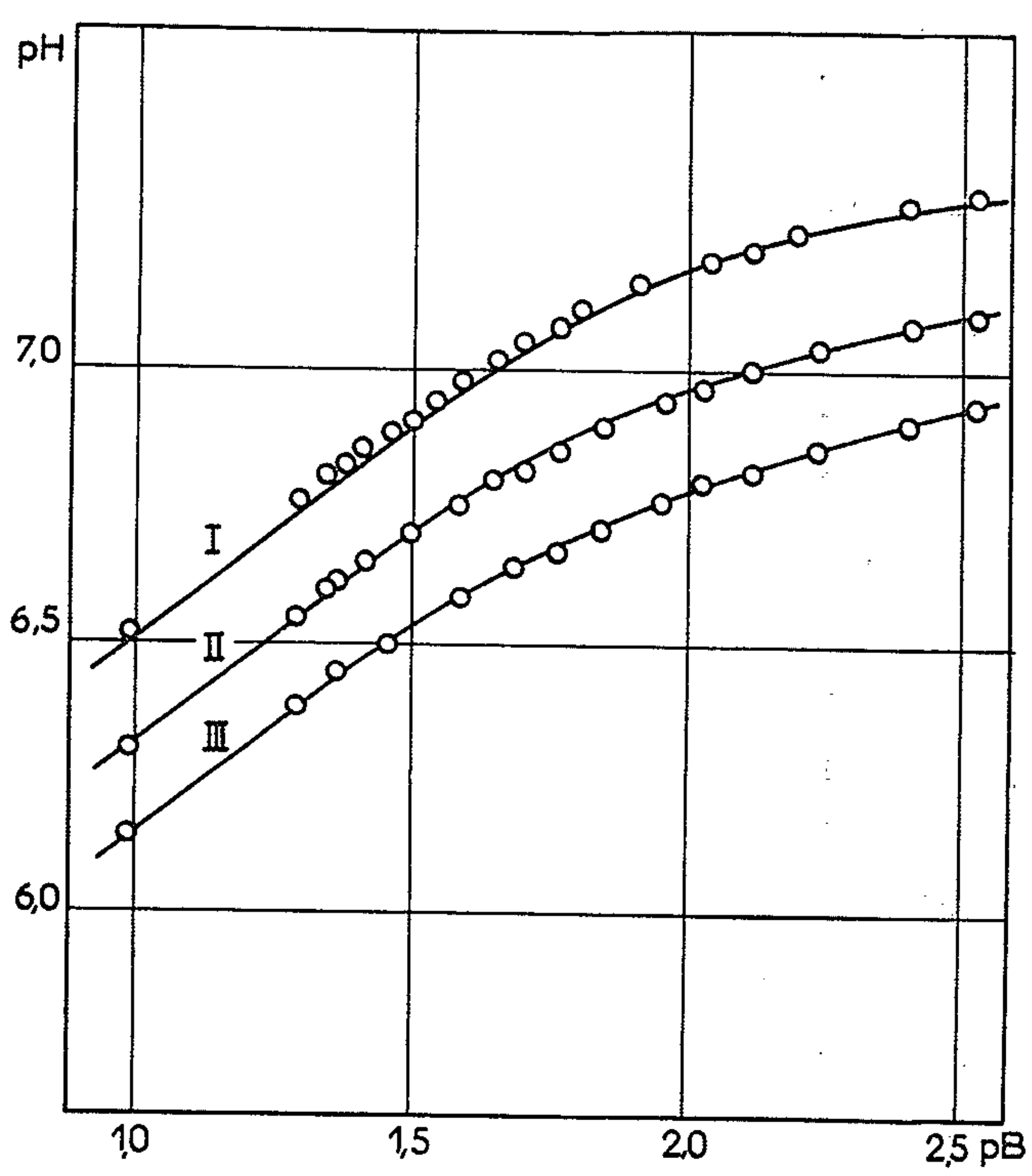
$$\frac{\partial pH(x, B)}{\partial pB} = \frac{p-1}{q} \tag{7}$$

et

$$\frac{\partial \mathrm{pH}(x, \mathrm{B})}{\partial px} = -\frac{1}{q}. \tag{8}$$

Mode opératoire. — A une solution de sel de fond, de concentration élevée et constante, nous ajoutons des solutions légèrement basiques de sel de zinc, préparées par action de l'oxyde de zinc sur une solution de chlorure de zinc. Le pH est mesuré au moyen d'une électrode de verre.

Résultats expérimentaux. — La figure représente les résultats obtenus dans KCl 2M.



Hydrolyse de Zn^{2+} en présence de KCl 2M.

Les points représentent les résultats expérimentaux pour les valeurs suivantes de x : $2{,}32.10^{-2}$ (courbe I), $1{,}46.10^{-2}$ (courbe II) et $0{,}97.10^{-2}$ (courbe III). Les courbes ont été calculées pour $K_{11} = 9{,}79.10^{-10}$ et $K_{21} = 6{,}37.10^{-8}$.

Dans tout le domaine exploré, l'équation (8) donne $q = 1$.

Pour les plus fortes concentrations en zinc ($p\mathrm{B} < 1{,}7$), l'équation (7) donne $(p - 1)/q = 1$, soit $p = 2$. Le mécanisme d'hydrolyse doit donc s'écrire

$$2\,Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Zn_2OH^{3+} + H^+. \tag{9}$$

Lorsque la concentration en zinc diminue, le rapport $(p - 1)/q$ diminue, et, puisque $q = 1$, il ne peut tendre que vers zéro avec $p = 1$. Le mécanisme d'hydrolyse dominant devient alors

$$Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons ZnOH^+ + H^+. \tag{10}$$

Remarque. — Les ions Cl^- doivent aussi contribuer à la formation des ions basiques. D'une manière générale, il faudrait écrire

$$p\,Zn^{2+} + q\,OH^- + r_i\,Cl^- \rightleftarrows \text{Ion complexe.} \tag{11}$$

Mais ces réactions ne mettent en jeu qu'une faible partie des ions Cl^-. Nous pouvons donc confondre la concentration des ions Cl^- libres avec la concentration analytique du sel de fond, qui est constante. Dans ces conditions, l'ensemble des ions qui ne diffèrent que par le coefficient r_i se comporte comme un ion complexe unique dont la constante de stabilité serait égale à

$$K'_{pq} = \sum_i K'_{pqi}\,(Cl^-)^{r_i}. \tag{12}$$

La méthode ne permet d'atteindre que ces constantes globales apparentes K'_{pq} et les constantes d'hydrolyse correspondantes K_{pq}. Nous avons tenté d'éluder cette difficulté en étudiant l'hydrolyse du *perchlorate* de zinc en présence de *perchlorate* de sodium. Mais seuls les chlorures permettent d'atteindre des degrés d'alcalinité assez élevés (jusqu'à 0,02 à 0,03 environ) pour conduire à des mesures précises et reproductibles.

Détermination des constantes de stabilité et d'hydrolyse. — *a. Par une méthode graphique.* — Dans les solutions diluées, l'ion basique dominant est $ZnOH^+$. La concentration de l'ion Zn^{2+} libre est donc *pratiquement* égale à $B(1-x)$ et la somme de celles des deux ions complexes à Bx :

$$Bx = K'_{11}\,a\,B(1-x) + K'_{21}\,a\,B^2(1-x)^2, \tag{13}$$

d'où

$$\frac{x}{a(1-x)} = K'_{11} + K'_{21}\,B(1-x). \tag{14}$$

Or, a, B et x sont des données expérimentales. En portant, à x constant, le premier membre de (14) en fonction de B et extrapolant à $B = 0$, nous obtenons K'_{11}, d'où $K_{11} = K_w\,K'_{11}$. (Dans KCl 2M, nous avons trouvé colog $K_w = 13{,}96$.)

A l'opposé, dans les solutions concentrées, c'est l'ion basique Zn_2OH^{3+} qui domine, et un calcul analogue conduit à :

$$\frac{x}{a\,B(1-2x)^2} = K'_{21} + \frac{K'_{11}}{B(1-2x)}, \tag{15}$$

En portant le premier membre de (15) en fonction de $1/B$ et extrapolant à $1/B = 0$, nous obtenons K'_{21}, d'où $K_{21} = K_w\,K'_{21}$.

b. Par le calcul numérique. — L'emploi d'une calculatrice électronique rapide permet de rechercher les valeurs des constantes K_{11} et K_{21} qui rendent minimale la somme des carrés des écarts entre pH mesuré et pH calculé ([1]). En admettant une précision de 0,01 sur le pH, nous avons également évalué les erreurs commises sur les valeurs de ces constantes.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant :

	Méthode	
	graphique.	numérique.
K_{11}	$(9,75 \pm 0,50) . 10^{-10}$	$(9,79 \pm 0,38) . 10^{-10}$
K_{21}	$(6,35 \pm 0,22) . 10^{-8}$	$(6,37 \pm 0,19) . 10^{-8}$

Des mesures analogues, effectuées dans une solution 2M de chlorure de sodium (colog $K_w = 13,89$), nous ont conduits aux mêmes résultats qualitatifs. La méthode graphique nous donne

$$K_{11} = (7,70 \pm 0,50) . 10^{-10} \quad \text{et} \quad K_{21} = (3,22 \pm 0,13) . 10^{-8}.$$

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) L. G. SILLEN et N. INGRI, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 159 et 173.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les arséniates de lithium.* Note (*) de MM. **Francis Rémy** et **Henri Guérin** présentée par M. Georges Chaudron.

L'établissement du diagramme d'équilibre à la température ordinaire du système Li_2O-As_2O_5-H_2O a permis de caractériser les sels suivants : $Li_2O.2As_2O_5.3H_2O$, LiH_2AsO_4, Li_3AsO_4 et 3 ($3Li_2O.As_2O_5$) $2LiOH.xH_2O$. On remarque l'absence d'orthoarséniate bilithique tandis que le sel le plus basique rappelle l'hydroxyapatite.

Après l'étude des arséniates de sodium [1], de potassium [2] et d'ammonium [3] d'une part, celle des arséniates alcalino-terreux [4] d'autre part, il était intéressant d'examiner les arséniates de lithium, ce métal faisant à certains points de vue la liaison entre ces deux séries d'éléments.

Nous avons donc établi le diagramme du système Li_2O-As_2O_5-H_2O à 20°C dans son ensemble; pour cela, nous avons préparé toute une série de solutions, en équilibre à cette température, avec diverses phases solides, en soumettant à une agitation prolongée des mélanges :

1° d'acide arsénique et de lithine en solution de diverses concentrations;

2° d'arséniate trilithique et de lithine en solution;

3° de biarséniate monolithique et d'acide arsénique concentré.

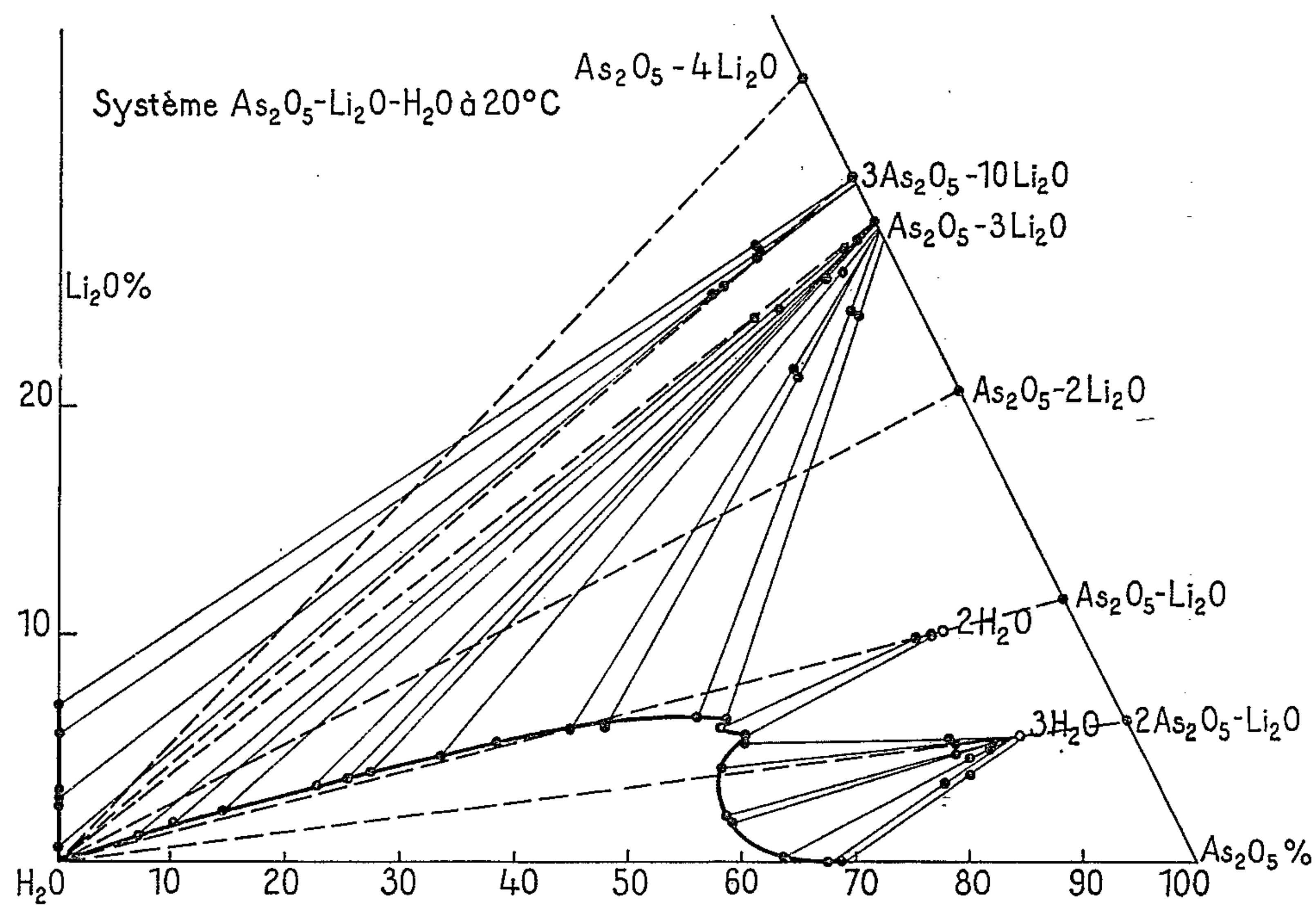
Nous avons déterminé, dans le cas de chaque ensemble, les compositions de la solution et du sel en équilibre, en utilisant la méthode de Fleury pour doser l'anhydride arsénique et l'acidimétrie pour définir le pourcentage de lithine en se basant sur les deux premières fonctions acides de l'acide arsénique; l'application de la méthode des restes nous a permis d'établir le diagramme ci-après (*figure*) dont on peut tirer les conclusions suivantes :

1° le biarséniate monolithique $Li_2O.2As_2O_5.3H_2O$ existe sous forme de microcristaux blancs, dont la solubilité déduite du diagramme est de 2160 g de sel dans 1000 g d'eau; son spectre de rayons X est net; sa déshydratation par chauffage en courant d'azote révèle l'existence d'un monohydrate, stable entre 275 et 280°C, puis le passage entre 280 et 370°C au sel anhydre, stable jusqu'à 660°C; celui-ci, caractérisé également par un spectre de rayons X net, se décompose au-delà de cette température en métaarséniate de lithium $Li_2O.As_2O_5$.

2° L'orthoarséniate monolithique $Li_2O.As_2O_5.2H_2O$ ou LiH_2AsO_4 existe en beaux cristaux, incolores et hygroscopiques, agissant sur la lumière polarisée; il fournit un spectre de rayons X caractéristique; il s'hydrolyse en arséniate trilithique. Par chauffage en courant d'azote, il se transforme dès 120°C, en métarséniate $Li_2O.As_2O_5$.

3° Nous n'avons pas caractérisé d'orthoarséniate bilithique, en équilibre avec les solutions aqueuses, ce qui peut laisser supposer que ce sel, s'il existe, subit une hydrolyse totale.

4° L'orthoarséniate trilithique a un grand domaine de stabilité puisqu'il existe au contact de solutions titrant de o à 58,6 % d'anhydride arsénique; il cristallise le plus souvent en microcristaux, mal définis, mais nous avons pu l'obtenir bien cristallisé, sous forme de petites pyramides à bases rectangulaires ou carrées, agissant sur la lumière polarisée; les radiogrammes des deux formes sont identiques et présentent des raies d'une grande intensité. Sa solubilité est d'environ 0,95 g/l.



5° L'orthoarséniate trilithique, mis en suspension dans des solutions saturées de lithine absorbe celle-ci de telle sorte que les solutions de concentrations comprises entre 0,5 et 6,7 % en Li_2O sont en équilibre avec un composé de formule

$$10Li_2O.3As_2O_5.xH_2O \quad \text{ou} \quad 3(3Li_2O.As_2O_5).2LiOH.xH_2O$$

qui rappelle l'hydroxyapatite 3 ($3CaO.P_2O_5$). Ca $(OH)_2$; c'est la première fois qu'on isole un arséniate de ce type car si divers arséniates caractérisés par un rapport molaire XO/As_2O_5 supérieur à 3 ont été identifiés jusqu'ici, il s'agissait de sels tétrabasiques (calcium, strontium, cuivre), pentabasique (potassium) ou même hexabasiques (cobalt, nickel).

Par chauffage jusqu'à 1000°C, dans un courant d'azote, la lithine en excès se sublime, tandis que le sel se transforme en orthoarséniate trilithique, non fondu à cette température.

En résumé, l'établissement du diagramme d'équilibre à la température ordinaire du système Li_2O-As_2O_5-H_2O, nous a conduits à caractériser, à côté des orthoarséniates mono et trilithiques déjà connus, deux nouveaux

sels : un biarséniate monolithique trihydraté et un sel basique qui paraît analogue aux hydroxyapatites quant à sa formule.

Ce système se différencie nettement de ceux correspondant aux métaux alcalins, étudiés précédemment, tant par la faible solubilité du sel tribasique que par l'absence d'orthoarséniate bibasique et de triarséniate monobasique et enfin, par le degré d'hydratation du biarséniate monolithique qui, avec ses 3 molécules d'eau, est identique à celui du composé barytique correspondant.

(*) Séance du 23 septembre 1963.

(1) H. Guérin, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 156; H. Guérin et P. Mattrat, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 323-329.

(2) H. Guérin et C. Duc-Maugé, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2409.

(3) H. Guérin et C. Duc-Maugé, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1045.

(4) H. Guérin, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1300 et *Ann. Chim.*, 11, 1941, p. 101-153; H. Guérin et S. Michel, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 1004.

(*Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles, Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'une phase non stœchiométrique* Ti_5Se_8. Note (*) de M. **Philippe Bernusset**, présentée par M. Georges Chaudron.

En étudiant la phase non stœchiométrique $TiSe_2$ à 1000°C [1] nous avions noté l'apparition d'un minimum sur la courbe traduisant les variations du paramètre c pour l'abscisse Se/Ti = 1,58 auquel correspondait un changement de pente sur la courbe du paramètre a. C'est l'existence de ce point singulier qui nous a conduit à explorer à différentes températures la région du diagramme titane-sélénium voisine de la composition $TiSe_{1,60}$. L'objet de cette Note est de décrire les conditions de préparation, l'étendue du domaine et la maille élémentaire caractérisant la nouvelle phase monoclinique Ti_5Se_8 que nous avons mise en évidence dans cette portion du diagramme.

Les séléniures sont préparés par combinaison directe des éléments pesés en proportion convenable et placés dans une enceinte vide d'air en silice transparente. La réaction s'effectue en deux traitements thermiques à 800°C avec un broyage intermédiaire. A cette température, et à cette composition, l'attaque de la silice est nulle. On s'est assuré de la valeur des rapports Se/Ti, après ces traitements, par l'analyse chimique; celle-ci consiste en un grillage oxydant du séléniure dans l'air à 950°C et pesée de l'oxyde TiO_2 formé.

Il faut insister ici sur le fait que si la température de l'un des deux traitements thermiques dépasse 850 à 900°C, c'est la structure hexagonale qu'on obtient et que cette transformation est irréversible; de la même façon, des traitements thermiques de plusieurs mois entre 500 et 600°C ne donnent que la structure hexagonale.

L'étude aux rayons X est effectuée par la technique de transmission à l'aide d'une chambre à monochromateur et avec la radiation $K\alpha$ du cuivre. Un filtre d'aluminium posé sur le film diminue le fond de fluorescence; de l'argent pulvérulent est utilisé comme étalon interne. Les *whiskers* obtenus ont également été utilisés pour des clichés de cristal oscillant.

La structure du composé Ti_5Se_8 monoclinique dérive de celle du composé non stœchiométrique $TiSe_{1,60}$ hexagonal du type CdI_2 par de légères déformations et par l'apparition d'une surstructure vraisemblablement liée à l'ordre des lacunes (*fig.* 1). Le tableau II identifie la suite des raies Debye-Scherrer observée dans Ti_5Se_8. Les paramètres sont les suivants :

Tableau I.

Composition.	Recuit (°C).	a (Å).	b (Å) (ou $a\sqrt{3}$).	c (Å).	β.
$TiSe_{1,58}$ monocl....	800	$3,608 \pm 6.10^{-3}$	$6,19 \pm 1.10^{-2}$	$2 \times 5,97 \pm 2.10^{-2}$	$90°22' \pm 15'$
$TiSe_{1,58}$ hex.......	1000	$3,5937 \pm 4.10^{-4}$	(6,2243)	$5,9827 \pm 7.10^{-4}$	(90°)

La comparaison des diagrammes de diffraction de $Ti\,Se_{1,60}$ hexagonal et de $Ti\,Se_{1,60}$ monoclinique montre que le passage d'une structure à l'autre s'obtient en doublant l'axe sénaire et en l'inclinant non plus sur l'axe a, comme lors de la formation de la surstructure lacunaire ordonnée Ti_3Se_4 [2], mais sur une direction perpendiculaire à ce dernier.

TABLEAU II.

Diagramme de Ti_5Se_8. *Rayonnement* Cu Kα.

La forme quadratique est $\frac{1}{d^2} = 0,0768\,h^2 + 0,0261\,k^2 + 0,0070\,l^2 + 0,0005\,hl$.

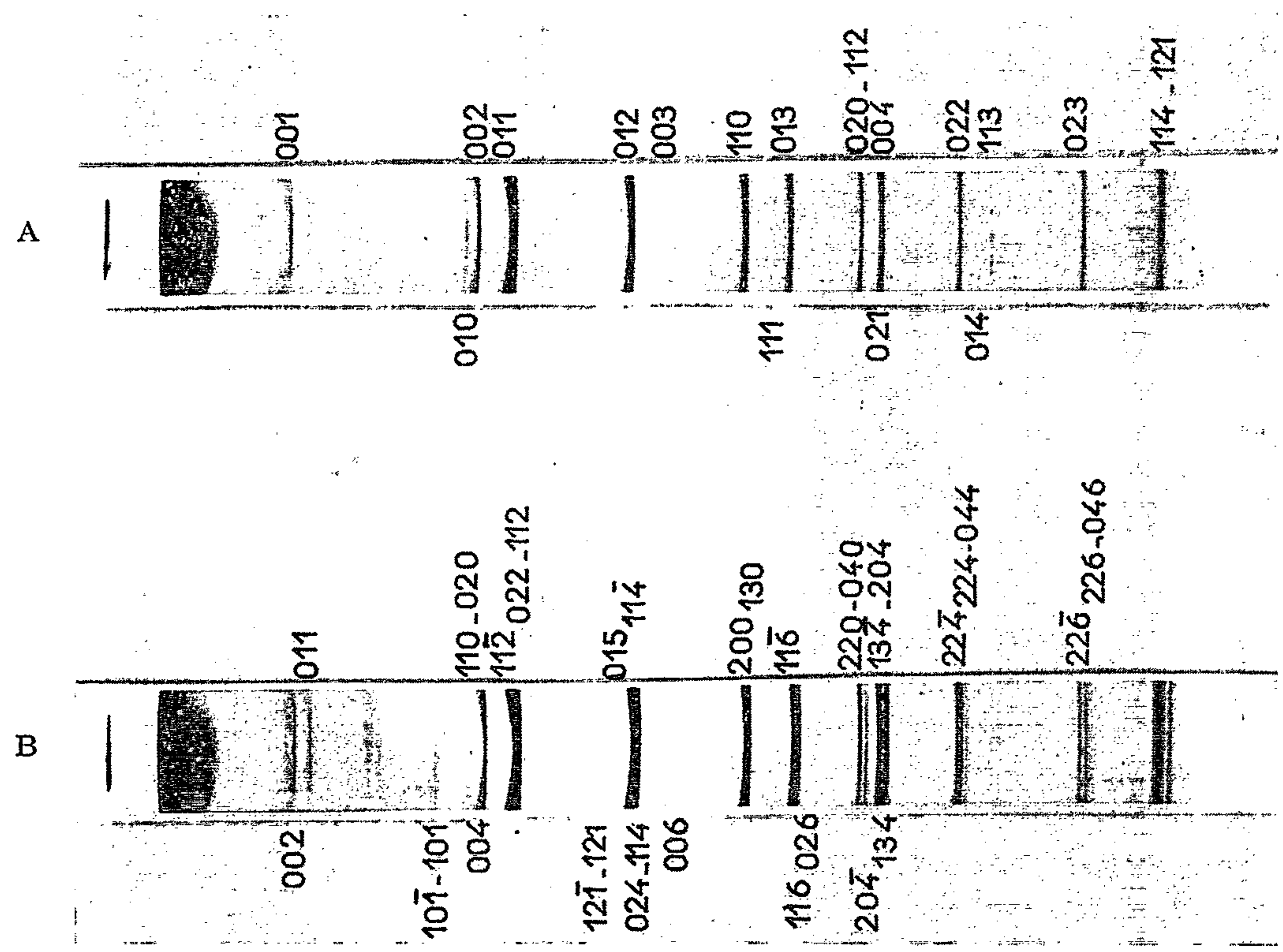
hkl (maille hex.).	hkl (maille monocl.).	$\frac{1}{d^2}\cdot 10^4$ calculé.	$\frac{1}{d^2}\cdot 10^4$ observé.
001	002	281	281 ± 5
	011	331	329 ± 6
	$10\bar{1}$	833	845 ± 8
	101	844	
	013	892	891 ± 8
010	110	1 029	1 036 ± 9
	020	1 043	
002	004	1 123	1 124 ± 10
011	$11\bar{2}$	1 299	1 311 ± 11
	112	1 320	
	022	1 323	1 325 ± 11
	$12\bar{1}$	1 876	1 884 ± 13
	121	1 886	
	015	2 015	2 017 ± 15
012	$11\bar{4}$	2 131	2 138 ± 15
	024	2 166	2 164 ± 16
	114	2 173	2 180 ± 16
003	006	2 526	2 524 ± 16
110	200	3 073	3 076 ± 17
	130	3 114	3 109 ± 17
111	202	3 333	3 371 ± 17
	202	3 375	
	$13\bar{2}$	3 385	
	132	3 405	
013	$11\bar{6}$	3 524	3 532 ± 18
	026	3 569	3 576 ± 18
	116	3 587	3 592 ± 18
020	220	4 116	
	$20\bar{4}$	4 154	4 156 ± 19
	040	4 171	4 197 ± 19
112	$13\bar{4}$	4 216	
	204	4 238	4 260 ± 19
	134	4 258	
021	$22\bar{2}$	4 376	4 386 ± 19
	222	4 417	
	042	4 451	4 438 ± 20
004	008	4 491	4 490 ± 20
022	$22\bar{4}$	5 197	5 203 ± 20
	224	5 281	5 291 ± 21
	044	5 294	

La densité du séléniure $Ti\,Se_{1,60}$ déterminée par poussée hydrostatique dans le 1.1.2.2-tétrabromoéthane est de $5,35 \pm 0,01$ g/ml; il en résulte que la maille correspond à la formule Ti_5Se_8 à la précision de 1,5 %.

Le domaine d'existence de cette phase à 800°C est assez restreint : il inclut tous les séléniures dont les compositions sont comprises entre $Ti\,Se_{1,56}$ et $Ti\,Se_{1,63}$.

Nous remarquerons, en concluant, que si des composés non stœchiométriques tels que les chalcogénures de métaux de transition présentent

de nombreux exemples de surstructures monocliniques issues d'une maille simple hexagonale du type NiAs par une pseudo-symétrie plus ou moins prononcée, c'est la première fois, à notre connaissance, que la transformation dérive d'une maille simple hexagonale du type CdI_2.



A. Diagramme de rayons X du séléniure $TiSe_{1,58}$ appartenant à la phase $TiSe_2$.
B. Diagramme de rayons X du séléniure $TiSe_{1,58}$ appartenant à la phase Ti_5Se_8.

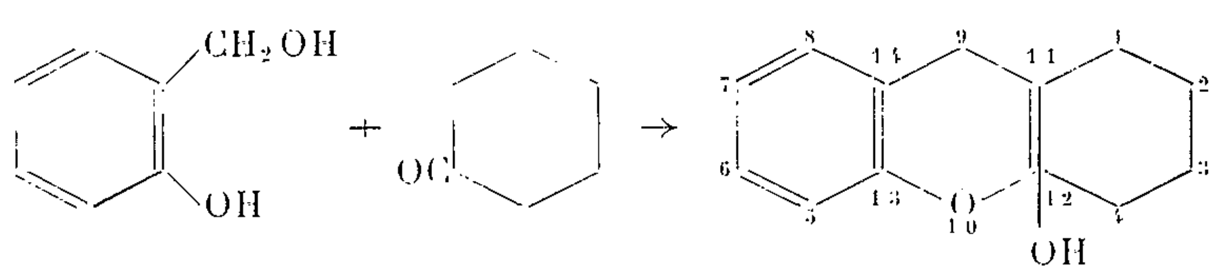
(*) Séance du 28 octobre 1963.
([1]) PH. BERNUSSET et Y. JEANNIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 934.
([2]) PH. BERNUSSET et Y. JEANNIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2973.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
E.N.S.C.P., 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

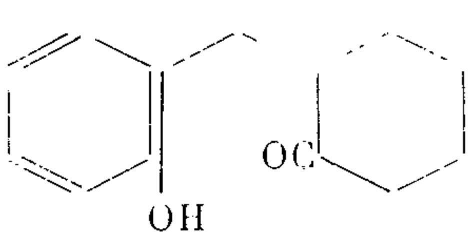
CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du saligénol sur la cyclohexanone.* Note (*) de M. **Régis Quagliaro**, Mlle **Michèle Moreau** et M. **Jacques Dreux**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le saligénol et les bases de Mannich correspondantes réagissent avec la cyclohexanone pour donner un semi-acétal hexahydroxanthénique dont les propriétés ont été étudiées.

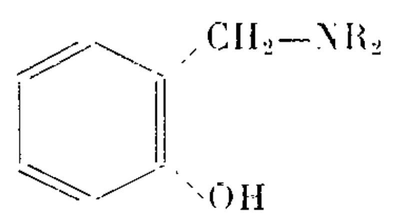
On sait que les β-cétols se condensent avec les cétones possédant des atomes d'hydrogène mobiles pour donner des δ-dicétones ou leurs produits de cyclodéshydratation ([1]). Il est possible de remplacer le β-cétol par le saligénol (I), une réaction de ce type a été signalée par Molho ([2]) qui prépare la benzopyrano-2'.3'.4.3 coumarine en chauffant pendant 15 mn à 170° le saligénol avec l'hydroxy-4 coumarine. Cet auteur condense également sur l'hydroxy-4 coumarine les bases de Mannich d'un certain nombre de phénols.



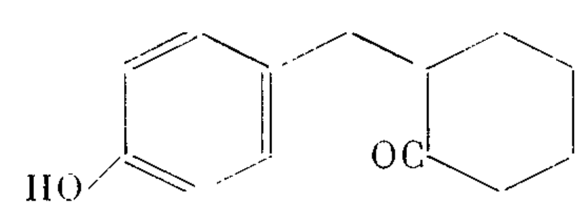
(I) (II)



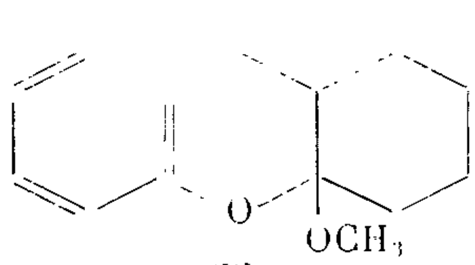
(III)



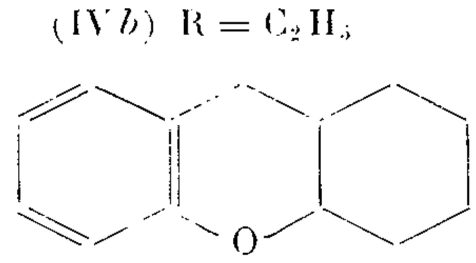
(IVa) $R = CH_3$
(IVb) $R = C_2H_5$



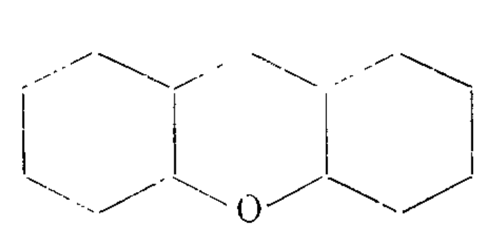
(V)



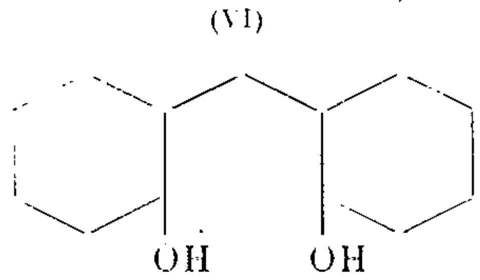
(VI)



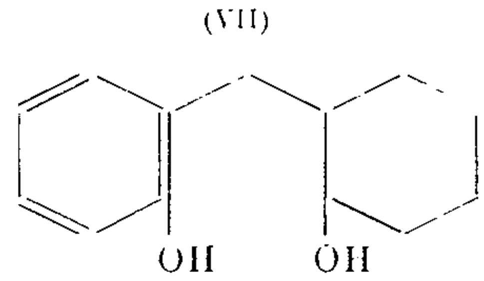
(VII)



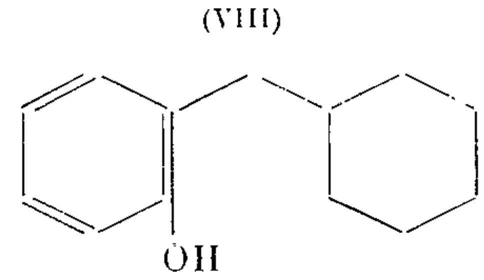
(VIII)



(IX)



(X)



(XI)

Préparation de (II). — 0,25 mole de saligénol (I) et 1 mole de cyclohexanone sont chauffés en autoclave pendant 2 h à 200°. Après traitement on sépare par distillation (II); Rdt 35 %. Le rendement s'élève à 60 % si la condensation est effectuée en présence de 0,25 mole de pipéridine. Si à la

place du saligénol on utilise le N-diméthylaminométhyl-2 phénol (IV *a*) le rendement est de 70 %. Si l'on emploie comme base de Mannich le N-diéthylaminométhyl-2 phénol (IV *b*) le rendement est de 37 %; mais dans ce cas on isole à côté du semi-acétal (II) un cétophénol la (*p*-hydroxy-benzyl)-2 cyclohexanone (V) dont les propriétés seront décrites ultérieurement.

L'examen en spectrographie infrarouge du produit de condensation du saligénol sur la cyclohexanone permet d'éliminer la forme ouverte (III) au profit de la forme cyclique (II). Cependant en présence des réactifs de la fonction cétone on obtient les dérivés du cétophénol (III).

La déshydrogénation de (II) par le soufre à 200° donne le xanthène. L'action de l'alcool méthylique sur (II) en présence d'acide chlorhydrique fournit le méthoxy-12 hexahydro-1.2.3.4.11.12 xanthène (VI).

Réduction de (II). — L'hydrogénation de (II) en présence de nickel Raney à 85-90° sous 100 atm conduit à l'hexahydro-1.2.3.4.11.12 xanthène (VII). A 160° sous la même pression on obtient un mélange en quantités de dodécahydroxanthène (VIII) et de dihydroxy-2.2′ dicyclohexylméthane (IX).

Les réductions de (II) par l'isopropylate d'aluminium, par l'hydrure de lithium et d'aluminium et par le sodium et le butanol conduisent à l'(*o*-hydroxyhexahydrobenzyl)-2 phénol (X) dont les deux épimères ont été séparés.

La réduction de (II) par la technique de Huang-Minlon [3] donne l'hexahydrobenzyl-2 phénol (XI) obtenu également en traitant la semicarbazone de (II) suivant la méthode de Herr et coll. [4].

Hydroxy-12 *hexahydro*-1.2.3.4.11.12 *xanthène* $C_{13}H_{16}O_2$ (II). — F 98° (hexane); *oxime*, F 138° (alcool éthylique); *semicarbazone*, F 181-182° (alcool éthylique).

Méthoxy-12 *hexahydro*-1.2.3.4.11.12 *xanthène* $C_{14}H_{18}O_2$ (VI). — $É_{30}$ 170-172°.

Hexahydro-1.2.3.4.11.12 *xanthène* $C_{13}H_{16}O$ (VII). — F 74° (hexane), en accord avec Braun [5].

Dodécahydroxanthène $C_{13}H_{22}O$ (VIII). — $É_{22}$ 141-142°; d_4^{25} 0,933; n_D^{25} 1,4975.

Dihydroxy-2.2′ *dicyclohexylméthane* $C_{13}H_{24}O_2$ (IX). — F 151° (dichloréthane), en accord avec Allwinn et coll. [6]; *bis-dinitrobenzoate*, F 242° (acétone).

(*o-hydroxy-hexahydrobenzyl*)-2 *phénol* $C_{13}H_{18}O_2$ (X). — F 96° (dichloréthane) épimère prédominant dans les produits de réduction de (II) par l'isopropylate d'aluminium, par l'hydrure de lithium et d'aluminium et

par le sodium et le butanol; F 123° (dichloréthane) épimère en proportion plus faible dans les produits des réductions précédentes.

Hexahydrobenzyl-2 phénol $C_{13}H_{18}O$ (XI). — F 65-66° (hexane).

Nous étudions actuellement la stéréochimie des composés préparés.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) J. DREUX, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1443; J. COLONGE, J. DREUX et H. DELPLACE, *Ibid.*, 1956, p. 1635.

(2) D. MOLHO, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1417.

(3) HUANG-MINLON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2487.

(4) C. HERR, F. WHITMORE et R. SCHIESSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 2061.

(5) V. BRAUN, *Ber.*, 59, 1926, p. 2317.

(6) R. ALLWINN, J. COLONGE, R. CRIEGEE et J. DREUX, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1178.

(Faculté des Sciences, Institut de Chimie, 93, rue Pasteur, Lyon, 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de quelques dérivés trisubstitués de l'acide orthophosphorique sur les amines tertiaires en différents milieux organiques.* Note (*) de MM. **Pierre Chabrier**, **Nguyen Thanh Thuong**, Mlles **Christiane Clergue** et **Évelyne Larruat**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs étudient comparativement la réaction d'addition de quelques dérivés oxygénés, soufrés et séléniés de l'acide orthophosphorique sur les amines tertiaires en différents milieux organiques en vue de déterminer l'ordre de la réaction et de mesurer les coefficients de vitesse.

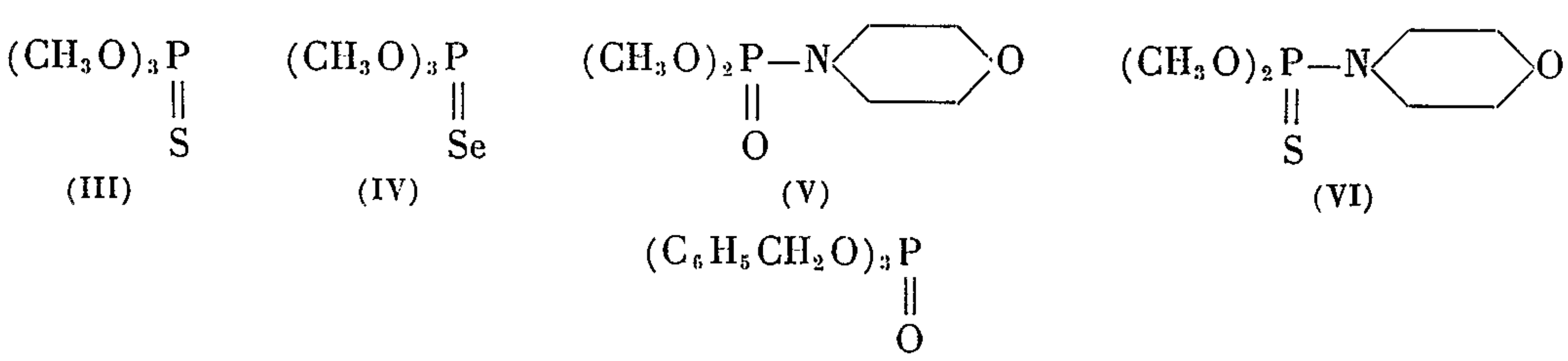
Dans des Notes précédentes [(1), (2), (3), (4)], nous avons signalé que les dérivés trisubstitués de l'acide orthophosphorique de formule générale (I), se fixaient aisément sur la triméthylamine en conduisant aux sels de tétraméthylammonium (II) :

$$\underset{(I)}{(A)(B)\,P(O)\,OCH_3} + (CH_3)_3N \rightarrow \underset{(II)}{(A)(B)\,P(O)\,O^{\ominus}\,\overset{\oplus}{N}(CH_3)_4}$$

La vitesse de formation du sel de tétraméthylammonium varie considérablement selon la nature de A et celle de B et selon la nature du milieu.

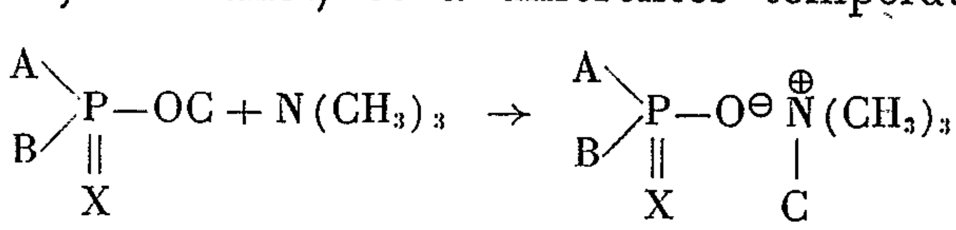
Les sels d'ammonium quaternaire (II) constituant dans le cadre de nos recherches des agents de synthèse d'un grand intérêt, nous avons entrepris l'étude systématique de cette réaction de quaternisation généralisée. Les premiers résultats obtenus ont été précédemment signalés [(5), (6)].

Dans cette Note, nous étudierons comparativement la vitesse de réaction des dérivés (III), (IV), (V), (VI) et (VII) :



(III) (IV) (V) (VI) (VII)

réagissant sur la triméthylamine (TMA), sur la diméthylbenzylamine (DMBA) et sur la triéthylamine (TEA) en différents milieux organiques (acétone, benzène, méthanol) et à différentes températures.

(A) 

Afin d'étudier la réaction de quaternisation, nous avons engagé les corps réagissants en proportion sœtchiométriques (0,1 mole) dans une

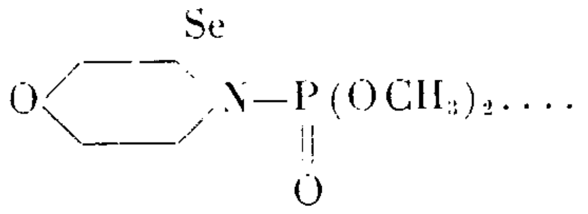
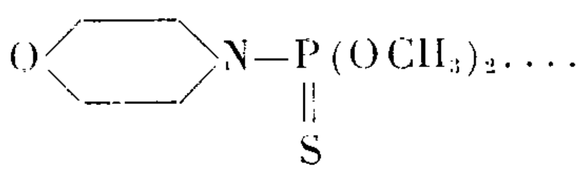
série d'ampoules scellées, placées dans un bain dont la température est fixée par un thermostat.

On suit la vitesse de la combinaison en prélevant, en fonction du temps, une ampoule et en dosant par acidimétrie l'amine libre n'ayant pas encore réagit.

Cette réaction apparaît comme une réaction du second ordre. Les valeurs des coefficients de vitesse de la forme

$$K = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right),$$

($C =$ concentration au temps t de l'amine tertiaire de concentration initiale C_0), exprimées en $\text{mole}^{-1}.\text{h}^{-1}$, sont rassemblées dans le tableau ci-dessous, dans lequel nous ajouterons à titre d'élément de comparaison le phosphate triméthylique étudié dans une précédente Note (6).

Composés étudiés.	Température (°C).	Solvants.	Amines.	K ($\text{l.mole}^{-1}.\text{h}^{-1}$).
$(CH_3O)_3P{=}O$	61,3	Acétone	DMBA	0,05
	61,3	Benzène	DMBA	0,013
	100	Acétone	TMA	5,3
$(CH_3O)_3P{=}S$	61,3	Acétone	DMBA	0,33
	61,3	Benzène	DMBA	0,08
	61,3	Acétone	TMA	4,05
$(CH_3O)_3P{=}Se$	61,3	Acétone	DMBA	0,78
	61,3	Benzène	»	2
	61,3	Méthanol	»	2,25
	100	Acétone	TMA	0,519
	100	Acétone	TMA	2,5
$(C_6H_5CH_2O)_3P{=}O$	61,3	Acétone	TMA	0,82
	100	»	TMA	7,30
	100	»	TEA	0,09
	100	»	DMBA	0,57
	100	Benzène	DMBA	0,14

L'examen de ce tableau permet de reconnaître l'influence d'un certain nombre de facteurs sur la vitesse de la réaction (A) en comparant les coefficients de vitesse.

On constate que cette réaction est du second ordre, qu'elle est favorisée par une augmentation du pouvoir nucléophile de l'amine ainsi que par la polarité du solvant et l'élévation de la température.

La nature des radicaux accompagnant le radical migrateur a une influence parfois considérable sur la vitesse de réaction de ce dernier.

L'expérience a montré que, bien que le soufre et le sélénium soient moins électronégatifs que l'oxygène, les vitesses des réactions engageant les composés (III) et (IV) sont plus rapides que celle à laquelle participe le phosphate triméthylique.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) P. Chabrier et M. Selim, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2730.
(2) J. Cheymol, P. Chabrier, M. Selim et P. Leduc, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1014.
(3) J. Cheymol, P. Chabrier, M. Selim et N. T. Thuong, *Comptes rendus*, 209, 1959, p. 1240.
(4) J. Cheymol, P. Chabrier, M. Selim et P. Leduc, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2573.
(5) P. Chabrier, M. Selim et Mlle A. Romain, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2788.
(6) P. Chabrier, N. T. Thuong et Mlle Ch. Clergue, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1816.

(*Institut de Pharmacologie,*
Faculté de Médecine, Paris, C. N. R. S.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation de la benzalacétophénone et de la dypnone avec la cyanacétamide.* Note (*) de MM. **Robert Carrié** et **Jean-Claude Rochard**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation de la cyanacétamide sur la benzalacétophénone et la dypnone suivant la méthode de Cope ne conduit pas à l'amide nitrile diénique attendue. L'étude de la structure des produits isolés est abordée. Ces produits sont obtenus par d'autres voies.

Dans le cadre de recherches entreprises sur la réactivité et les propriétés physicochimiques des composés de formule générale

$$(R)\,(R')\,C{=}C\,(X)\,(Y) \quad \text{(I)}$$

R et R′ étant des radicaux aromatiques ou aliphatiques, X et Y désignant des groupements non saturés (CN, $CONH_2$, $CO_2C_2H_5$, CO_2H), nous avons été conduits à envisager la préparation des amides nitriles pour lesquelles le radical R, insaturé, est conjugué avec la liaison éthylénique. Dans ce but, nous avons étudié la condensation de la benzalacétophénone et de la dypnone sur la cyanacétamide.

1° La dypnone est obtenue par la méthode de Guthrie et Rabjohn [1]. Les dypnones substituées de formule

$$(XC_6H_4)\,(CH_3)\,C{=}CH.CO.C_6H_4X \quad \text{(II)}$$

avec X = Cl ou CH_3 en position para sur le noyau benzénique, ont été également synthétisées (Rdt 45 et 30 %, F 80 et 58° respectivement).

Les triphényl-1.3.5 benzènes correspondants ont été isolés comme produits secondaires de ces réactions et non comme produit de pyrolyse des cétones éthyléniques. Les points de fusion et les caractéristiques ultraviolettes de ces composés en solution dans le méthanol figurent au tableau suivant. λ désigne la longueur d'onde du maximum d'absorption en millimicrons, ε le coefficient moléculaire d'absorption correspondant.

	F (°C)	λ.	ε.
$C_{24}H_{18}$	172	251,5	58 000
$C_{24}H_{15}Cl_3$	247	259	47 000
$C_{27}H_{24}$	175	256,5	49 000

2° *a*. La condensation de la cyanacétamide sur la benzalacétophénone effectuée suivant la méthode de Cope ne conduit pas à l'amide nitrile diénique (I) avec R = $C_6H_5CH{=}CH$, R′ = C_6H_5, mais à un composé (A) de formule brute $C_{18}H_{14}ON_2$, F 238°.

Le même composé est obtenu lors de la condensation de la cyanacétamide sur la cétone éthylénique en présence d'éthylate de sodium.

D'après Barat ([2]), ce composé serait une pipéridone insaturée de formule (III) pouvant exister sous plusieurs formes tautomères :

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)\,CH-CH{=}C\,(C_6H_5)\\ \qquad\;\; | \qquad\qquad\; | \\ (CN)\,CH-CO-NH\end{array}$$

(III)

Le spectre infrarouge est en accord avec ces hypothèses [ν_{N-H} 3 205 cm^{-1}, $\nu_{C\equiv N}$ 2 242 et 2 208 cm^{-1}, bandes amides (I) 1687 et 1653 cm^{-1}].

b. La condensation de la cyanacétamide sur la dypnone suivant la méthode de Cope ([3]) conduit à l'amide nitrile éthylénique de formule (IV) préparée antérieurement ([4]). Cette réaction s'effectue selon le mécanisme

$$(C_6H_5)\,(CH_3)\,C{=}CH.CO.C_6H_5 + H_2C\,(CN)\,CONH_2$$

$$\rightleftharpoons\; \begin{array}{l}(C_6H_5)\,(CH_3)\,C-CH_2.CO.C_6H_5\\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ \qquad\qquad\quad CH\,(CN).CONH_2\end{array}$$

(V)

$$\rightleftharpoons\; (C_6H_5)\,(CH_3)\,C{=}C\,(CN)\,CONH_2 + CH_3.CO.C_6H_5$$

(IV)

L'addition de la cyanacétamide sur le carbone 3 de la dypnone est donc possible dans les conditions de la méthode de Cope. L'amide nitrile éthylénique (IV) résulte de la double réversibilité connue de la réaction de Michael.

A côté du composé (IV) on isole un produit (B) de formule brute $C_{19}H_{16}ON_2$, F 218°.

Ce composé peut résulter de la cyclisation suivie d'une déshydratation de (V) ou de la condensation de la cyanacétamide sur le carbonyle de la dypnone suivie d'une cyclisation. Il peut donc avoir la structure (VI) pour laquelle il existe plusieurs formes tautomères possibles ou la structure (VII) :

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)\,(CH_3)\,C\text{——}CH{=\!=}C\,(C_6H_5)\\ \qquad\qquad\quad\; | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad C\,(CN)-CO-NH\end{array}$$

(VI)

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)\,(CH_3)\,C-CH_2-C\,(C_6H_5)\\ \qquad\qquad\quad\;\; | \qquad\quad\; \| \\ \qquad\qquad\; HN-CO-C\,(CN)\end{array}$$

(VII)

c. La condensation de la cyanacétamide sur la dypnone en présence d'éthylate de sodium conduit avec un rendement pratiquement quantitatif à un composé (C) de formule $C_{19}H_{18}O_2N_2$ et non à (VI) comme pourraient le laisser supposer les résultats relatifs à la benzalacétophénone ([2]). L'étude de la structure de (C) se poursuit actuellement.

Spectre ultraviolet : $\lambda = 257$ mμ; $\varepsilon = 370$ (absence de conjugaison).

Spectre infrarouge : $\nu_{C=O} = 1709$ et 1684 cm^{-1}, pas de bande nitrile.

d. Le composé (B) est également obtenu par condensation de l'acétophénone, soit sur le composé (IV) en présence de pipéridine, soit sur la cyanacétamide selon la technique de Cope.

....

3° La condensation du cyanacétate d'éthyle sur l'acétophénone donne, à côté du cyano-2 phényl-3 butène-2 oate d'éthyle, de faibles quantités du composé (B) ([5]). Les acétophénones parasubstitués $(XC_6H_4)(CH_3)C{=}O$ avec $X = NO_2$, Cl et CH_3 donnent également des produits secondaires analogues à (B), ces composés ont été étudiés par les techniques physico-chimiques suivantes :

Spectres ultraviolets (alcool à 95°) :

X	H.	CH_3.	Cl.	NO_2.
λ	286,5	302,5	294	273
ε	10 300	12 600	12 600	20 300

Polarographie (étude dans le dioxanne en présence d'iodure de tétraméthylammonium).

Deux vagues à un électron.

	X = H.		X = CH_3.	
$E_{\frac{1}{2}}$ (en $V_{E.C.S.}$)	$-1,40$ V	$-1,36$ V	$-1,43$ V	$-1,73$ V

Spectres infrarouges : ν_{N-H} 3 058-3 082 cm^{-1}, $\nu_{C\equiv N}$ 2 222-2 237 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ (amide I) 1675-1681 cm^{-1}.

Les spectres infrarouges sont en accord avec une structure lactame à six chaînons. La fréquence observée pour la bande nitrile, l'analogie entre ces produits secondaires et les cyano-2 phényl-3 butène-2 oates d'éthyle correspondants tant du point de vue de l'absorption ultraviolette ([5]) que des données polarographiques ([6]) sont en faveur d'une structure (VII) pour le produit (B).

L'étude de ce problème de structure se poursuit actuellement par des voies chimiques.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

([1]) J. D. GUTHRIE et N. RABJOHN, *J. org. Chem.*, 22, 1957, p. 176.

([2]) C. BARAT, *J. Indian chem. Soc.*, 7, 1930, p. 321.

([3]) A. C. COPE, C. M. HOFMANN, C. WYCKOFF et E. HARDENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3453.

([4]) PERSON, *Diplôme d'Études supérieures*, Rennes, 1962.

([5]) R. CARRIÉ, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1962.

([6]) M. BARGAIN, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Rennes, 1962.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

GÉOLOGIE. — *Superstructures et infrastructures en Armorique.* Note (*) de M. **Claude Klein**, présentée par M. Pierre Pruvost.

1. *Les superstructures.* — L'étude du style des plis de la couverture paléozoïque en Armorique orientale nous a conduit à reconsidérer le problème des rapports tectoniques de cette couverture avec son substratum briovérien. Nous avons récemment insisté sur l'efficacité des phénomènes de « réactivation tectonique » qui ont donné au style de revêtement régional ses caractères originaux :

— les secteurs les plus faiblement indurés du socle antécambrien ont réagi souplement aux contraintes hercyniennes et des *plis de revêtement* ont apparu dans la série paléozoïque discordante (Segréen);

— les portions les plus rigides du bâti ancien se sont rompues et des *plis ancrés,* calés contre des failles directionnelles, ont alors affecté la couverture (Bocage normand);

— entre ces deux modes extrêmes de comportement il existe naturellement divers types de transition ([1]).

Nulle part nous n'avons recueilli d'indices de véritables décollements à la base ou au sein des terrains primaires : la présence de roches broyées dans le plan de la surface infra-paléozoïque (discordance mylonitisée), les phénomènes de pseudoconcordance signalés au voisinage de ce plan, témoignent certes d'un mouvement relatif des deux termes du dispositif structural soumis aux contraintes varisques; mais il s'agit de déplacements de très faible amplitude et l'on peut tenir pour probable que le Paléozoïque — dont les caractères sédimentologiques sont beaucoup plus proches de ceux d'une série épicontinentale que de ceux d'une série géosynclinale — est resté mécaniquement solidaire du socle, lors des plissements qui ont intéressé l'ensemble de ce dispositif pendant le Dévonien supérieur et le Carbonifère (block folding).

La réactivation du socle cadomien, le développement dans sa couverture d'un style de revêtement, s'observent au mieux dans les parties du massif armoricain qui ont échappé aux métamorphismes et aux granitisations de l'époque hercynienne, c'est-à-dire là où les superstructures du socle antécambrien furent respectées : réserve faite de quelques venues granitiques ou granulitiques d'importance relativement modeste, c'est le cas de la quasi-totalité des marges orientales du massif ancien, de la Normandie à l'Anjou.

Certains auteurs ont pourtant vu dans la direction Ouest-Sud-Ouest-Est-Nord-Est du Briovérien normand et dans la direction N 100-110°E du Briovérien angevin des directions résultant de « rebroussements »

— pendant les temps hercyniens — d'une direction cadomienne unique, commune à toute l'Armorique et originellement voisine de Ouest-Est [(2) à (5)]. Cette interprétation soulève deux séries d'objections auxquelles il n'a pas encore été apporté de réponse :

— en Normandie méridionale, l'axe des batholites granitiques (N 100-105°E) fait un angle de 30 à 40° avec la direction des strates briovériennes. Si l'inflexion de ces strates était l'effet « d'une déformation post-silurienne » (3), les granites antécambriens eux-mêmes auraient été impliqués dans le mouvement : or il n'en est rien. Il faut donc admettre que la direction « normande » du Briovérien régional s'exprimait déjà lorsque les granites du Bocage normano-manceau ont achevé leur mise en place, au Briovérien supérieur;

— d'autre part, nous avons souligné le fait que les deux directions structurales privilégiées du socle cadomien se recoupaient fréquemment entre Rennes et Alençon; nous avons en outre observé des recoupements analogues au niveau de la série paléozoïque, tant en forêt d'Ecouves que dans le bassin de Vitré tandis que, dans l'intervalle, les synclinaux de Pail et des Coëvrons, de direction « normande », sont encadrés par les synclinaux de Mortain-Monaye et du bassin de Laval, de direction « angevine ».

Pour expliquer ces recoupements et ces correspondances entre la trame tectonique du socle et celle de sa couverture, il serait nécessaire de faire intervenir tout un jeu subtil de « réorientations » ou de « réajustements » tardifs, phénomènes qui n'ont pas, jusqu'à présent, trouvé dans l'étude du terrain les éléments indispensables à leur justification.

Ceci dit, il n'est pas discutable que les contraintes hercyniennes furent assez puissantes pour provoquer localement de vigoureuses inflexions d'axes, sensibles tant au sein du Briovérien qu'au sein du Paléozoïque : ainsi dans la région de Segré ou de Vern, ainsi à l'Est d'une ligne allant d'Ingrandes à La Membrolle, ainsi en Vendée (synclinaux de la Châtaigneraie et de Saint-Pierre du Chemin). Il n'y a néanmoins rien de commun entre ces accidents et les déformations impliquées dans l'hypothèse d'un double mouvement de déflexion, vers le Nord-Est en Normandie, vers le Sud-Est en Anjou, de l'ensemble des plis hérités du cycle cadomien.

2. *Les infrastructures.* — Dans celles des parties du socle armoricain qui furent touchées par le métamorphisme et les granitisations varisques, le rôle de l'héritage mécanique postcadomien fut évidemment beaucoup plus discret et les directions tectoniques nouvelles, spécifiquement hercyniennes, ont pu s'affirmer.

Le cas de la Bretagne méridionale présente à cet égard une valeur exemplaire. Dès la fin du siècle dernier, Ch. Barrois soulignait l'obliquité

des lignes directrices du « système des Cornouailles », axées N 125°E, par rapport « aux ondes du plateau angevin », ordonnées suivant la direction N 100°E (1). Aux yeux du grand géologue cependant, les axes du « système angevin » n'offraient qu'un intérêt subordonné car l'importance paléogéographique et tectonique de l'orogenèse cadomienne était sous-estimée à l'époque. Sans mettre en cause le rôle décisif du cycle hercynien en Armorique — les phénomènes de réactivation tectonique seraient eux-mêmes inintelligibles si les contraintes hercyniennes avaient été moins énergiques — nous pensons, pour notre part, que l'angle formé par les deux systèmes de plis en question offre une signification différente de celle que lui conférait Barrois : au domaine des plis de revêtement de la Bretagne sud-orientale et de l'Anjou, il convient d'opposer le domaine « de la grande voûte anticlinale de la Cornouaille », à l'intérieur duquel les transformations minéralogiques et géochimiques qui ont accompagné le métamorphisme hercynien et la mise en place des granites ont fait disparaître la plupart des structures et anisotropies issues du cycle cadomien. Dans ces contrées, la direction « armoricaine » (N 115-125°E) — d'âge hercynien — recoupe alors la direction « angevine » (N 100-110°E) — d'âge cadomien — sous un angle de 15 à 25°.

La Bretagne septentrionale se prête moins bien à l'étude du phénomène. Du moins les relations des axes de migmatisation et de granitisation imputables à chacun des deux grands cycles orogéniques sont-elles fort nettes dans la région de Dinan où ces axes se croisent (carte géologique au 320 000e, feuille 7-12). Mais l'obliquité de la direction varisque (ou du Léon) par rapport à la direction « normande » — laquelle est matérialisée par les bandes de phtanites des régions de Lamballe et de Coutances — est moins apparente que celle de la direction armoricaine (ou de Cornouaille) par rapport à la direction angevine que jalonnent le poudingue de Loiré en Anjou et le poudingue de Vihiers en Vendée. La faible valeur des angles faits par les directions nouvelles avec les directions anciennes explique d'ailleurs convenablement la sensibilité avec laquelle ces dernières ont rejoué, lors des différentes phases de plissement du cycle hercynien.

Conclusion. — C. E. Wegmann a beaucoup insisté sur la nécessité de distinguer, à l'intérieur d'un socle, la superstructure (Oberbau) et l'infrastructure (Unterbau) (3). L'étude de la genèse des structures hercyniennes en Armorique illustre admirablement le bien fondé de cette distinction. C'est en nous en inspirant que nous avons proposé une interprétation nouvelle des rapports qui existent, dans le domaine des superstructures, entre le socle briovérien et sa couverture discordante; c'est dans la même perspective qu'il nous est apparu que si les directions tectoniques proprement hercyniennes s'étaient imposées dans le cadre « des segments à matériaux renouvelés » du vieux bâti antécambrien, les efforts de plis-

sement dévono-carbonifères avaient été mécaniquement décomposés dans les segments non touchés par ce renouvellement.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) Ch. Barrois, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 9, n° 59, 1897-1898, p. 41-44 (où 315-318).

(2) J. Cogné, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4, n° 7, 1962, p. 413-430; *cf.* p. 425, note 12.

(3) J. Cogné et M.-J. Graindor, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1963, p. 245-247.

(4) Cl. Klein, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2196 et 2448 (erratum, p. 3382).

(5) C. E. Wegmann : *a. Geologische Rundschau*, 26, 1935, p. 305-350 et 448-451; *b. C. R. Soc. géol. de Finlande*, n° 20, 1947, p. 223-238.

(*Institut de Géographie, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Distinction de deux séries à faciès flysch dans le Nord-Est silicien.* Note (*) de MM. **Paul Broquet, Gérard Duée, André Caire** et **René Truillet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Parmi les terrains secondaires et nummulitiques du Nord-Est sicilien, on peut distinguer deux séries à faciès flysch. Le flysch externe a dû se déposer au Sud-Ouest des monts Péloritains, entre les domaines paléogéographiques de la chaîne calcaire et du complexe de base. Le flysch interne est d'origine nord-péloritaine. Le passage d'un flysch à l'autre devait s'opérer à l'Ouest des monts Péloritains.

De récentes observations montrent que les flyschs secondaires et éocènes du Nord-Est silicien se répartissent en deux séries, distinctes par leur situation structurale et les faciès de certains niveaux. La première série peut être désignée sous le nom de Flysch du Monte Soro ([1]). Elle comprend de bas en haut :

— des alternances de calcaires argileux et de schistes feuilletés bruns, avec de nombreuses intercalations de calcaires à Tintinnoïdiens, ainsi que des niveaux de microbrèches à silex et schistes à *Aptychus* (Tithonique-Crétacé inférieur);

— des formations de pélites et grès quartzites verdâtres à grain fin (Albo-Aptien des auteurs);

— des alternances de quartzites, de calcaires argileux gris et de schistes feuilletés bruns, s'enrichissant dans les parties supérieures en niveaux de microbrèches à silex. On y observe également des marnes rouges et des conglomérats très grossiers. Cet ensemble correspond sensiblement au Crétacé supérieur.

Sur cette série à faciès flysch et en concordance, on observe enfin des formations détritiques de l'Éocène moyen passant à des conglomérats grossiers analogues à ceux de l'Oligo-Miocène des monts Péloritains.

Cette série est représentée au Sud de la chaîne calcaire dans le quadrilatère S. Fratello-Randazzo-Cesarò-Capizzi. Au front méridional de cette zone d'affleurement (région de Cesarò-S. Teodoro-Capizzi) se développe une bande étroite de terrains montrant des faciès mixtes entre ceux du flysch du Monte Soro, et ceux du complexe de base (autochtone externe) ([2]).

La seconde série est représentée sur l'Oligo-Miocène des Péloritains [([2]), ([3])] et dans la zone de Gangi-Nicosia, c'est-à-dire dans une situation structurale plus élevée que la précédente. Elle comprend un flysch crétacé inférieur et albo-aptien analogue à celui du Monte Soro, des couches bitumineuses et des radiolarites du Cénomanien ([4]), un flysch sénonien à microbrèches (déjà connu en Calabre ultérieure) ([5]), des calcaires blancs éocènes, des argiles varicolores à *Tubutomaculum* et des grès de type numidien. Ces grès sont très friables, alors que les grès numidiens externes

des monts Nebrodi sont durs, bien cimentés et présentent le faciès caractéristique du Numidien d'Afrique du Nord.

Cette série, qui offre une structure chaotique, correspond sensiblement aux « argille scagliose » des auteurs italiens.

Les couches bitumineuses du Cénomanien et les argiles à *Tubutomaculum*, dont les faciès sont particulièrement caractéristiques, sont inconnues dans le flysch du Monte Soro, ce qui suffirait à distinguer les deux séries.

Le flysch du Monte Soro semble bien s'être déposé au Sud-Ouest (et peut-être à l'Ouest) des monts Péloritains, entre les domaines paléogéographiques de la chaîne calcaire et du complexe de base, ce dernier pouvant être considéré comme autochtone externe. Une telle interprétation repose, d'une part sur les relations de faciès signalées plus haut entre flysch et complexe de base, d'autre part sur l'analogie entre certaines formations apparaissant au sommet de la série flysch voisine de la chaîne calcaire et dans l'unité externe de cette même chaîne calcaire ([6]). Il en résulte que le flysch du Monte Soro est un *flysch externe*.

Pour sa part, le flysch des Péloritains et de la zone Gangi-Nicosia ne peut, pour les raisons de faciès qui viennent d'être exposées, s'être déposé entre la chaîne calcaire et le flysch du Monte Soro. Il ne peut, non plus, être imaginé au Sud ou au Sud-Ouest du Monte Soro; il faudrait d'ailleurs, dans cette dernière hypothèse (qui ne tiendrait pas compte des relations de faciès indiquées plus haut) qu'il se soit mis en place par rétroglissement sur l'Oligo-Miocène des Péloritains. Il est beaucoup plus satisfaisant de considérer que ce flysch s'est déposé au Nord du domaine paléogéographique des Péloritains, caractérisé par les unités de la chaîne calcaire, de la nappe péloritaine ([7]), d'Ali ([8]) et de Novara ([8]). Nous le nommerons donc *flysch interne*.

Au Secondaire et au Nummulitique, on aurait donc l'image paléogéographique d'un domaine péloritain (de type briançonnais), séparant deux sillons ([9]) : au Nord, le sillon du flysch interne (actuellement extravasé sur les Péloritains, sur la zone de Gangi-Nicosia, et remanié dans les fosses externes); au Sud, le sillon du flysch externe, actuellement recouvert par les Péloritains et chevauchant le Numidien, ce dernier étant transgressif sur le complexe de base.

Dans ce schéma, on doit également envisager, au Secondaire et au Nummulitique, une terminaison vers l'Ouest du domaine péloritain, relayé par la domaine panormide. Ce dispositif aurait permis une large communication entre les deux zones de flysch. On expliquerait ainsi le passage de faciès entre les deux flyschs, observé par exemple au Sud de Roccella Valdemone, sur la bordure méridionale des monts Péloritains, et dans les Madonies. Il apparaîtrait enfin que le Numidien *s. l.* s'est déposé au Nord, à l'Ouest et au Sud-Ouest des Péloritains.

Le domaine péloritano-calabrais semble avoir constitué, au Secondaire et au Nummulitique, un bloc entouré au Nord, à l'Ouest et au Sud-Ouest

par des flyschs, mais arrivant au contact direct des zones siciliennes externes, au Sud-Est des Péloritains. Ce dispositif rappellerait la situation du Briançonnais au Sénonien, telle que M. Lanteaume l'a reconstituée. L'interprétation que nous proposons pour le domaine péloritano-calabrais trouvera sans doute une application en Afrique du Nord, certains tronçons du domaine kabyle ayant pu être totalement ou partiellement entourés par des dépôts à faciès flysch, ce qui permettrait de distinguer localement [(*cf.* L. Glangeaud *in* (10)] un flysch sud-kabyle et un flysch nord-kabyle.

On aurait ainsi, sur la bordure septentrionale du continent africain, l'image de hauts fonds disjoints (amygdales), entourés par les flyschs. Cette image trouverait place dans la théorie des microcratons développée par L. Glangeaud (11).

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) L. Ogniben, *Riv. Min. Sicil.*, 2, nos 64-65, 1960, p. 183-212.

(2) P. Broquet et G. Duée, *Bull. Soc. géol. Fr.* (sous presse). Note présentée le 3 décembre 1962.

(3) R. Truillet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2384.

(4) B. Accordi, *Boll. Soc. geol. Ital.*, 79, 1960, p. 53-58.

(5) A. Caire et M. Mattauer, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1804.

(6) G. Duée, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 3, 1961, p. 568-579.

(7) R. Truillet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1787.

(8) G. Duée et R. Truillet, *Bull. Soc. géol. Fr.* (sous presse). Note présentée le 3 décembre 1962.

(9) A. Caire, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 3, 1961, p. 545-558.

(10) A. Caire, G. Castany, L. Glangeaud et M. Mattauer, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 1, 1959, p. 787-795.

(11) L. Glangeaud et C. Grandjacquet, *Bull. Soc. géol. Fr.* (sous presse). Note présentée le 3 décembre 1962.

(*Laboratoire de Géographie physique et Géologie dynamique de la Sorbonne et Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Lille.*)

GÉOLOGIE. — *Découverte et interprétation de la présence d'un granite écrasé au Sud de Saint-Lô (Manche).* Note (*) de M. **Maurice-Jacques Graindor** et Mlle **Marie-Madeleine Roblot**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La découverte d'un petit massif d'une roche granitique écrasée à Condé-sur-Vire (Manche) nous conduit à admettre la présence d'un important accident du socle dont dépendraient de nombreux autres déjà connus, orientés approximativement Nord-Est à Sud-Ouest. L'extension envisagée pour cet accident majeur en dénoterait l'importante profondeur.

Au Sud de Saint-Lô, sur le territoire de Condé-sur-Vire, au sein des schistes briovériens, vient d'être découvert (M. M. R.) un petit massif granitique de forme lenticulaire dont personne n'avait soupçonné l'existence. Seul P. Bonissent [1] a mentionné la présence de la « syénite » (diorite quartzique) de Coutances à la Lande de Dangy, soit à une douzaine de kilomètres du gisement de Condé-sur-Vire. Nous avons essayé de retrouver ce gisement. La carte géologique n'y indique que le Briovérien; nous n'avons trouvé que des quartzites paléozoïques blancs qui ont été exploités il y a plus de 100 ans; selon nous, ils peuvent être provisoirement considérés comme appartenant au synclinal carbonifère de Montmartin. Compte tenu des conditions d'affleurement nous ne saurions révoquer en doute l'assertion de Bonissent. Le rappel de ces faits attire l'attention sur l'existence d'une région beaucoup plus compliquée que ne le donnait à penser les premières études de géologie normande; aussi avons-nous accordé la plus grande attention à la présence de la roche granitique écrasée découverte à Condé-sur-Vire.

Plusieurs carrières ont exploité cette roche jadis, et une encore actuellement. L'aspect en est extrêmement variable d'un point à un autre, en très peu de distance. Le plus souvent on y constate le résultat d'intenses phénomènes mécaniques. Plusieurs indications le soulignent : l'aspect souvent rubané de la roche (lui conférant une allure de gneiss), la répartition des lamelles de biotite en épais feuillets alternant avec les éléments leucocrates, la présence de cristaux déchiquetés de quartz visibles à l'œil nu. En outre, l'irrégularité des joints, les nombreuses torsions subies par la roche, les multiples plans d'écrasement ne laissent aucun doute quant au broyage et localement au laminage subi par la roche.

L'étude en lames minces confirme pleinement cette première vue. La roche, composée essentiellement de quartz, feldspaths et micas a subi de toute évidence un fort écrasement suivi de laminage; ceci n'a été reconnu qu'à la bordure méridionale du petit massif. Le quartz est parfois en larges cristaux, toujours à extinctions ondulantes, mais orientées parallèlement entre elles. Ces cristaux sont, soit fissurés, soit le plus souvent brisés. La trituration a donné un grand nombre de petits fragments déchiquetés. La structure en mortier est fréquente et passe même à une véri-

table mylonite. Les feldspaths sont fortement altérés et leur identification ardue, nous avons pu toutefois reconnaître la présence d'orthose, d'albite et d'oligoclase. Ces cristaux sont tous brisés, broyés ou tordus : ils sont caractéristiques d'une roche ayant subi de puissantes contraintes mécaniques. Les micas sont constitués principalement par de la biotite, souvent très chloritisée, et de la muscovite, élément constitutif originel. L'association de la biotite et de la muscovite est fréquente. Notons, encore, des inclusions de zircon dans la biotite et aussi la présence d'apatite.

L'apparition de ce granite au cœur du Briovérien et la perspective de la présence d'un important accident nous a incités à reconsidérer les lignes générales de la carte géologique que nous avions proposée ([2]). Selon un schéma qui ne pouvait être qu'une ébauche nous avions admis que le Briovérien s'étendant au Sud comme au Nord de Condé-sur-Vire appartenait au seul *étage de la Laize* (x^{3b}), bien que nous eussions reconnu à Baudré, à Gourfaleur, à Condé-sur-Vire des roches qui, selon les critères que nous avions proposés, auraient dû figurer comme appartenant au Briovérien moyen (x^{2a}). Il eut été audacieux d'invoquer la présence d'un accident pour résoudre la difficulté, encore que nous eussions admis l'absence de l'étage intermédiaire (x^{3a}). Mais les conceptions tectoniques alors reçues imposaient cette réserve. Aujourd'hui nos travaux nous incitent à reconsidérer ce cas particulier et la découverte du granite de Condé-sur-Vire nous permet de proposer une interprétation satisfaisante. Au Nord de l'accident marqué par la présence de ce granite écrasé s'étend le Briovérien moyen, au Sud le Briovérien tout à fait supérieur. A l'appui de notre interprétation nous signalerons qu'au cours des levés détaillés que nous avons faits dans la région nous avons trouvé, immédiatement au Nord du granite, des phyllades siliceux tout à fait caractéristiques du Briovérien moyen, ils sont surtout bien connus dans le val de Saire ([2]), alors qu'au Sud sont des grès appartenant à un niveau supérieur aux tillites.

Si nous faisons abstraction des multiples décrochements affectant la région étudiée, décrochements qui comportent en outre des rejets verticaux, vraisemblablement posthumes, pour la plupart, nous sommes amenés à considérer que, dans cette partie du massif armoricain représentée par la feuille n° 44 (Coutances) de la carte géologique au 1/80 000, les accidents déjà connus et celui qui est impliqué par le granite écrasé que nous avons mentionné pourraient être les manifestations d'un seul et même accident majeur du socle. Parmi les accidents connus nous rappellerons surtout celui qui affecte l'unité dite synclinal de Mesnil-Aubert, accident qui se prolonge de part et d'autre, vers le Sud-Ouest en direction de Bréhal, vers le Nord-Est en direction de Soulles. La carte géologique de la France au 1/1 000 000 a d'ailleurs interprété l'existence d'un tel accident. Selon nous, le tracé de cet accident passe par Condé-sur-Vire. En direction du Sud-Ouest, cet accident majeur se prolongerait en direction, jusqu'en

Bretagne : de Bréhal, en passant par Granville, il coupe la baie du Mont-Saint-Michel; on le retrouverait à la pointe du Grouin (île des Landes) d'où il se poursuivrait en Bretagne par la vallée de la basse Rance (Saint-Suliac) pendant près de 50 km. Nous pensons qu'une prochaine publication des résultats relatifs à l'étude des quartz filonniens qui ont été injectés suivant cet accident apporteront de nouveaux arguments à notre interprétation.

Quoi qu'il en soit, la découverte à Condé-sur-Vire, d'un petit massif granitique de forme lenticulaire pincé entre deux formations briovériennes sans continuité stratigraphique, dans une région fortement affectée par de multiples accidents ayant une orientation analogue, constitue un fait nouveau auquel il convient d'attribuer une importante signification.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) P. Bonissent, *Mém. Soc. Sc. Nat. et Math.*, Cherbourg, 1870, p. 23.

(2) M.-J. Graindor, *Mém. expl. Carte géol. Fr.*, 1957.

(*Laboratoire de Biologie, Collège de France, Paris.*)

TECTONIQUE. — *Zones radicales Chamonix-Urseren et Courmayeur-Airolo entre Martigny et Sion.* Note de M. **André Amstutz**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les faits suivants s'ajoutent à ceux que j'ai indiqués dans les *Comptes rendus* du 26 novembre 1962 pour étayer la conception nouvelle que j'ai avancée à propos du mode de formation et de l'enracinement des nappes helvétiques et préalpines.

1. Près de Martigny, l'épaisseur de la zone mésozoïque et tertiaire Chamonix-Sion est vraisemblablement proche de 1 km. A la base, près du monticule de la Batiaz, cette zone comporte de l'Autochtone, qui a été très réduit tectoniquement et qui n'a guère plus de 50 m d'épaisseur (*cf.* la réduction extrême du Mésozoïque de la nappe Monte-Leone dans la vallée de Bognanco). Au-dessus de cet Autochtone, la zone Chamonix montre des strates liasiques, etc. appartenant à la nappe de Morcles. Et au-dessus encore, elle laisse vraisemblablement la place à des restes de racines d'autres nappes, helvétiques ou ultrahelvétiques.

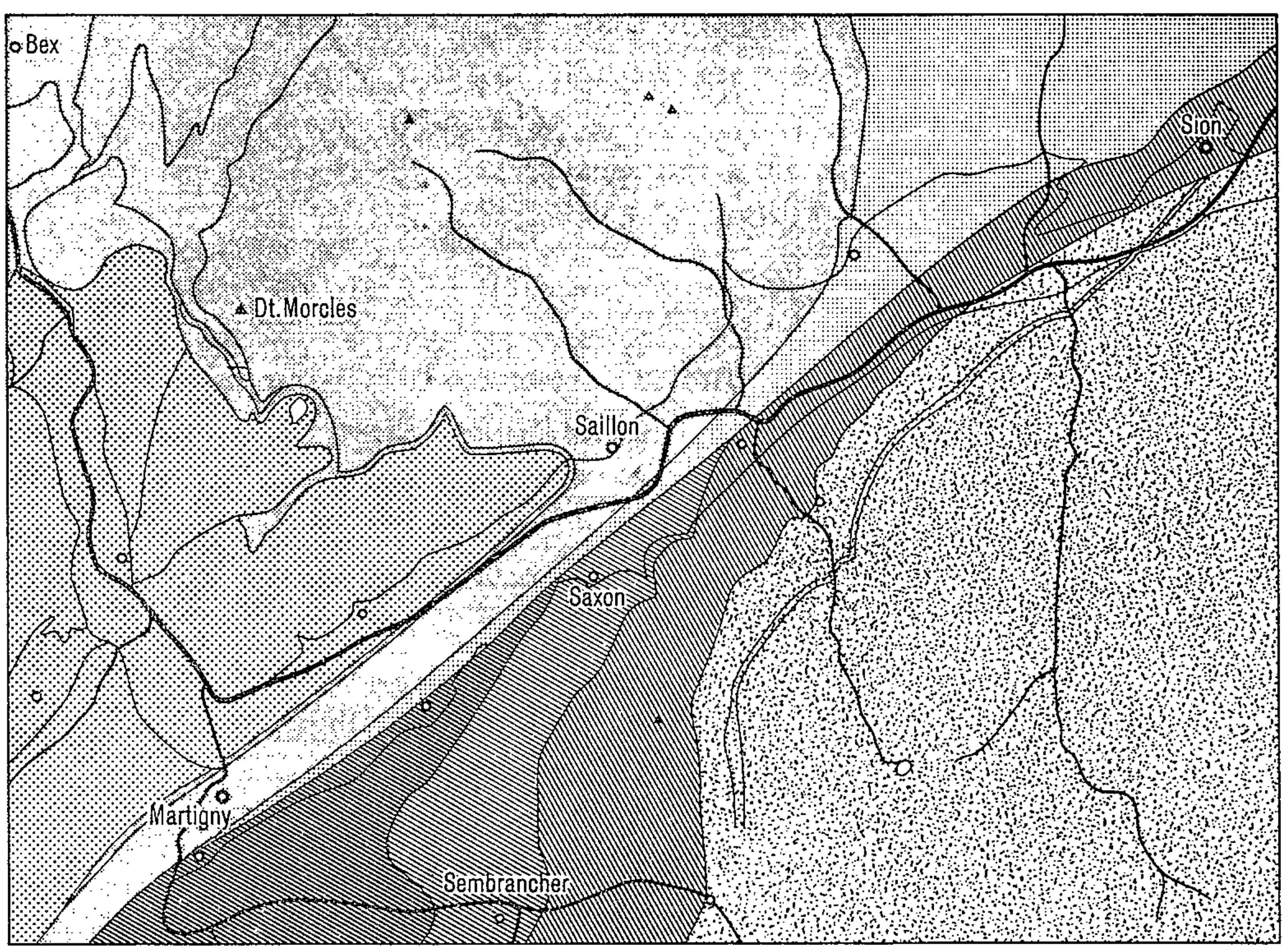
2. Entre Charrat et Saxon, des calcaires et brèches appartenant à la zone Chamonix-Sion affleurent sous des gneiss Mont-Blanc et constituent un repère utile dans un espace très envahi par les alluvions.

3. Près de Saxon, les gneiss Mont-Blanc se terminent en un dièdre aigu, *qui ne peut dériver que de l'intersection de deux séries de cisaillements.* Au-dessus affleurent de nombreuses écailles mésozoïques de la zone Courmayeur *sensu lato* (1) que m'a fait examiner autrefois Em. Argand (entre nos randonnées à Zermatt et en Espagne). Ces écailles comportent beaucoup de lames permocarbonifères, mais n'ont livré aucune roche tertiaire.

4. Près de Saillon (sur un Autochtone réduit par laminage à 100-200 m) les strates de la nappe Morcles montrent par leur direction qu'elles appartiennent à la zone Chamonix-Sion. Dans le Dogger de la carrière de Cleusettaz par exemple, la direction de strates très redressées et l'axe de quelques replis correspondent tout à fait à la ligne Saillon-Martigny-Forclaz. De même, dans les strates des abords de la carrière et dans le banc de calcaire triasique voisin. Tandis qu'au sud du pittoresque village de Saillon, des strates liasiques ont des directions transversales qui résultent d'ajustements isostatiques postérieurs aux diastrophismes longitudinaux; ces ajustements ayant évidemment créé l'exhaussement Mont-Blanc-Aiguilles-Rouges et ayant donné lieu ici à une forte inclinaison axiale. On s'est illusionné en considérant ces directions et en raccordant ces strates à celles de Saxon (*cf.* les observations d'Augustin Lombard). Les immenses

surfaces de cisaillement oligocènes, masquées ici par les alluvions du Rhône, séparent les strates mésozoïques de Saillon de celles de Saxon ([2]).

5. Près de Sion, la zone mésozoïque Courmayeur-Airolo (dite, en partie, zone subbriançonnaise sur la feuille Saint-Léonard) s'étend du Mont-d'Orge à Valère-Tourbillon et Champlan, sous forme de calcaires, quartzites, schistes divers, conglomérats, etc. Elle n'y montre pas plus d'éléments tertiaires que dans les Vals Ferret et dans le bas du Val de Bagnes. Et son



SCHEMA TECTONIQUE AU 1/220.000

Nappes Diablerets et Wildhorn, et Nappes ultrahelvétiques

Nappe Morcles et Autochtone

dans Zone Chamonix-Urseren : couverture du massif AR, racine de la N. Morcles, restes de racines des N. Diablerets, Wildhorn et p.p. ultrahelvétiques (mésozoïque+éocène)

Paléozoïque Aiguilles-Rouges (affleurant au NE en une forme voûtée et inclinée longitudinalement, due à l'ajustement isostatique créateur de l'exhaussement Mt.Blanc-Aig.Rouges)

} Ce complexe résulte de subductions oligocènes (phénomène primordial) suivies d'écoulement (phénomène complémentaire et amplificateur), lors d'une 6me phase tectogène (les racines des N. ultrahelvétiques, Wildhorn et Diablerets ayant été en majeure partie détruites par les cisaillements postérieurs).

Nappes préalpines (Externes, Médianes, Brèche, Simme, Niesen)

dans Zone Courmayeur-Airolo : racines des Nappes préalpines (mésozoïque et peut-être un peu de paléocène et lutétien)

dans Z. Courm.-Air.: couverture mésozoïque du massif MB, écaillée, à faciès helvétique et ultrahelv. (autochtone et para-autochtone)

Paléozoïque Mont-Blanc (affleurant au NE en forme de coin aigu parce que les surfaces de cisaillement éocènes ont été coupées à angle aigu par les cisaillements oligocènes)

} Les nappes préalpines, formées à l'état embryonnaire par une série de subductions éocènes, lors d'une 5me phase tectogène, ont été reprises et transportées, au dos des Helvétides, par l'écoulement consécutif à la 6me phase tectogène. Ni ces nappes, ni leurs racines, ni la couverture MB ne contiennent de Priabonien.

Paléozoïque Saint-Bernard, avec quelques écailles et intercalations mésozoïques

épaisseur n'est ici que le quart ou le cinquième de celle qui règne entre Courmayeur et le Rhône (1 km à peine, au lieu de 4 ou 5 km), l'amincissement se faisant d'une manière relativement rapide dans les alentours de Saxon et Riddes, à la rencontre de la zone Chamonix-Urseren. Dès lors, à quoi attribuer cette absence d'éléments tertiaires, ou du moins d'éléments post-paléocènes, si ce n'est à une formation tectoniquement éocène de cette zone Courmayeur-Airolo? Et à quoi attribuer cet amincissement extraordinaire, si ce n'est à une destruction partielle de cette zone tectoniquement éocène par les cisaillements et subductions oligocènes ? On ne le voit guère, et il sera donc d'autant plus intéressant de savoir par M. Trumpy et Augustin Lombard comment on peut véritablement accorder avec les faits une conception qui enracine des nappes pleines de Priabonien dans une formation tectoniquement éocène.

6. Du Val Ferret à la vallée du Rhône, au dos du Paléozoïque Mont-Blanc, s'étagent du Mésozoïque autochtone et des écailles de Mésozoïque para-autochtone à faciès helvétique (Crevasse, etc.) et peut-être un peu d'Ultrahelvétique. Cette couverture autochtone et para-autochtone, sans Tertiaire reconnu, s'est enfilée sous les racines des nappes préalpines lors des subductions éocènes (avec les laminages qu'impliquent les subductions); tandis que la zone radicale de Chamonix contient du Nummulitique probablement priabonien et dérive de subductions oligocènes [3].

Tels sont les faits qui s'ajoutent à ceux qu'indique la Note parue dans les *Comptes rendus* du 26 novembre 1962 pour une meilleure compréhension des zones radicales de Courmayeur et de Chamonix. Ils corroborent, on le voit clairement, la conclusion de cette Note, que je ne répète pas ici, mais que je complète par les précisions suivantes.

Le Flysch constituant l'élément supérieur des nappes préalpines était pour Lugeon et Gagnebin : lutétien dans les Externes, paléocène dans les Médianes, paléocène dans la Brèche, cénomanien dans la Simme, mæstrichtien dans le Niesen. Mais les déterminations récentes de Badoux, etc. ont apporté ces quelques modifications : priabonien dans les Externes, lutétien dans les Médianes, sénonien dans la Brèche, cénomanien dans la Simme, paléocène dans le Niesen.

Donc, pour autant qu'on peut faire abstraction de la disparition de Flysch par érosion, on peut concevoir les subductions dont dérivent les nappes Médianes, Brèche, Simme, Niesen, comme échelonnées du Crétacé supérieur au Priabonien; les Externes, beaucoup moins volumineuses, étant faites d'Ultrahelvétique.

Le Flysch de ces nappes s'est déposé sur le Mésozoïque Courmayeur *sensu stricto* de la dépression longitudinale créée à l'avant de la zone Saint-Bernard par les grandes subductions penniques crétacées, et provient en majeure partie de la désagrégation des nappes penniques partiellement émergées qui se sont écoulées jusqu'aux abords de cette dépression [4].

(1) La zone Courmayeur-Airolo *sensu lato* comporte le Mésozoïque à faciès helvétique constituant la couverture plus ou moins écaillée du Paléozoïque Mont-Blanc, avec peut-être un peu d'Ultrahelvétique; tandis que la zone Courmayeur *sensu stricto*, qu'on pourrait dénommer aussi Courmayeur-Morgex, ne comporte là que les parties radicales des nappes préalpines.

(2) Serait-ce par un simple hasard que le Rhône suit ces surfaces de cisaillement sur une grande distance ?

(3) Dans la Notice explicative de la feuille Diablerets (p. 28) Lugeon pensait que « Les nappes ultrahelvétiques et les préalpines recouvraient le territoire helvétique, probablement entièrement autochtone, quand les nappes helvétiques se sont mises en mouvement. On peut admettre que leur marche vers l'avant ne date que de la fin de l'Oligocène ».

(4) Enraciner les nappes préalpines au-dessus ou à l'arrière des masses Saint-Bernard est un non-sens qui devrait ne plus durer.

(41, *quai Wilson, Genève.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Découverte de spongolithes dans le Viséen inférieur du bassin de Laval (Mayenne).* Note (*) de Mme **Annik Pelhate**, présentée par M. Pierre Pruvost.

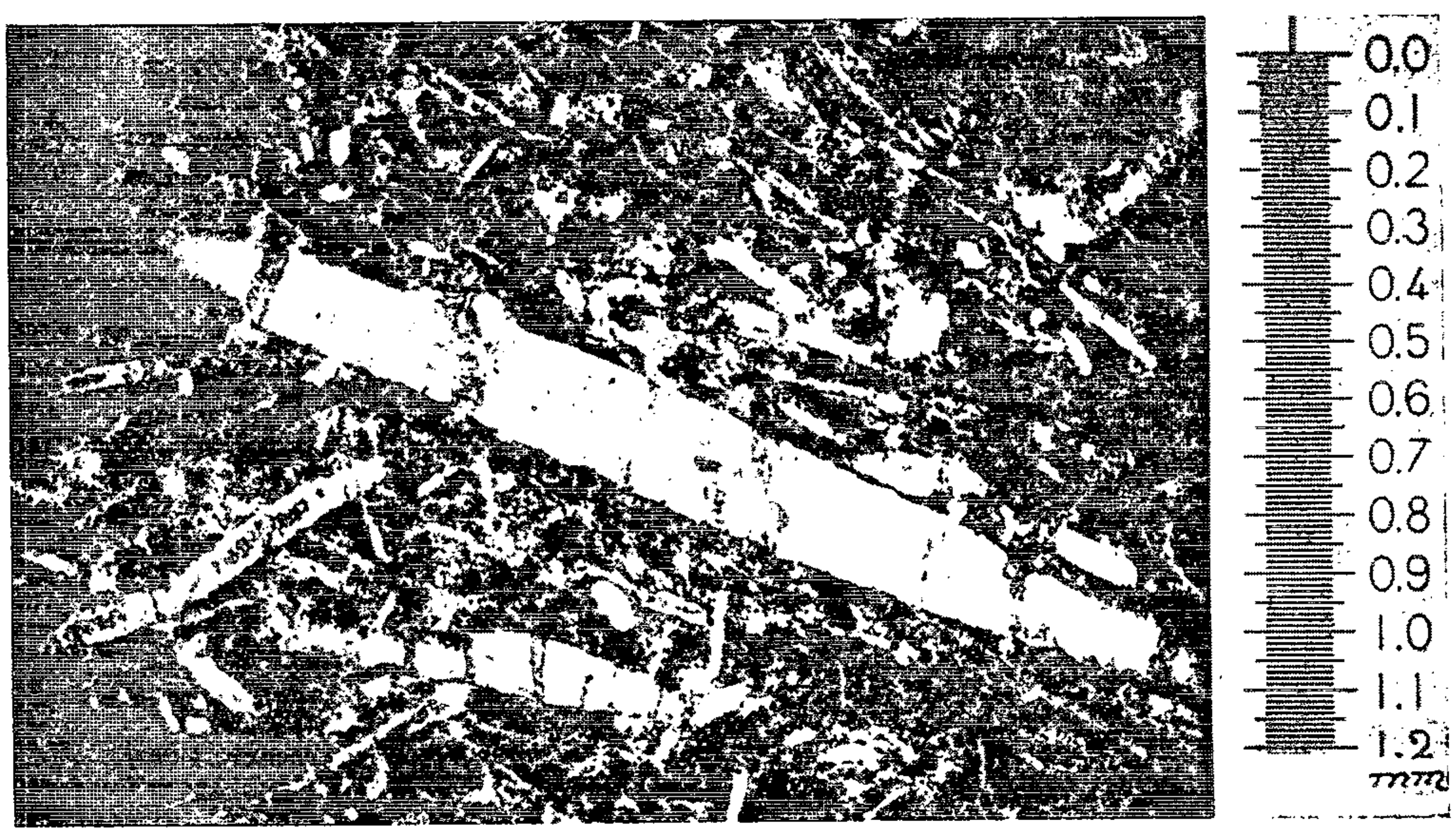
L'étude sédimentologique des différents niveaux qui se succèdent dans le Viséen du bassin de Laval a permis la découverte de spongolithes dans une formation jusqu'à présent décrite comme uniformément calcaire.

Le Carbonifère inférieur, sous le faciès du calcaire de Sablé, rapporté au Viséen inférieur (4) forme sur le flanc nord du bassin de Laval, aux environs de Changé (Mayenne) une bande de direction Nord 120° Est. Il s'agit, dans l'ensemble, de calcaires lités de couleur grise, pauvres en macrofossiles et contenant localement, de nombreux fragments de Crinoïdes (6). La carrière Saint-Roch, actuellement abandonnée, entame cette formation, à l'Ouest du bourg de Changé.

Le front de taille ouest met en évidence des calcaires correspondant à la description précédente : calcaires lités en bancs d'épaisseur variable, à cassure esquilleuse, d'aspect grenu, et qui dégagent une odeur fétide sous le choc du marteau. Le front de taille nord, de direction Nord 120° Est, qui est le plus étendu, montre de petits bancs d'une roche d'apparence homogène, presque noire, très dure, se débitant en parallélépipèdes avec des cassures très franches et des arêtes coupantes. Les surfaces de ces bancs de faible puissance (18-30 cm) constituent de grands plans inclinés régulièrement vers le Sud-Ouest, affleurant largement par suite de la direction de l'exploitation. Dans la partie orientale de ce même front de taille, la structure est compliquée par un pli dont l'axe en s'abaissant et en se tordant se dédouble en deux unités qui buttent par faille, l'une contre l'autre, à l'endroit de la virgation. Cet accident tectonique affecte les mêmes couches que celles observées dans la partie occidentale du front de taille nord. A l'Est de l'accident, l'abattage atteint, sous les niveaux à grain fin qui représentent une épaisseur de 1,20 m, un faciès semblable à celui qui est visible sur le front de taille ouest. Ce calcaire grenu est, ici, une roche riche en Foraminifères dont l'étude sédimentologique en cours doit préciser les conditions de dépôt.

Il s'agit ici de définir la nature de la roche à grain fin dont l'aspect tranche assez nettement sur la masse du calcaire grenu. Sa constitution pétrographique est constante. Le sédiment est formé presque entièrement de spicules de Spongiaires et correspond ainsi à la définition des spongolithes selon L. Cayeux (2). A ces spicules, sont associés en quantité plus ou moins importante de la calcite granulaire et des micas rassemblés dans un fond argileux. En section perpendiculaire à la stratification, on observe les sections circulaires de spicules de Spongiaires formés de

quartz microgrenu. Le canal, en général, visible est rempli du sédiment interstitiel. Cependant il peut être, ou entièrement masqué par un remplissage de silice secondaire ou, au contraire, très élargi par dissolution de la silice. La matière organique, extrêmement abondante, dans certains bancs se présente en particules lamelleuses disposées à plat suivant le plan de stratification, ce qui donne à la roche un aspect zoné. On note la présence de sections ovales très allongées d'éléments organisés à paroi perforée, remplis de matière charbonneuse qui paraissent pouvoir être rapportés à des Algues et d'un exemplaire de *Sphærozoum* Haeck., 1895, dont l'attribution aux Radiolaires n'est pas démontrée ([3]). En section



Section parallèle à la stratification.

parallèle à la stratification, les coupes longitudinales de spicules dominent. Elles ont un diamètre d'environ 30 μ et des longueurs allant de 300 à 600 μ. Aucun réseau squelettique n'a été observé. La majorité des mégasclères apparaît semblable au type monaxone; seuls, de très rares éléments sont bifurqués ou légèrement courbes.

L'examen d'une série de plaques montre, de la base au sommet des bancs, un certain granoclassement, l'abondance, la grosseur des spicules et la quantité des particules organiques diminuant de bas en haut. Ce fait permet d'affirmer qu'il y a eu transport et décantation du matériel transporté. Dans ces conditions, il est difficile de rapporter les spicules à un groupe déterminé de Spongiaires puisqu'il peut s'agir de fragments de mégasclères d'Hexactinellidés aussi bien que de Tétractinellidés, si l'on élimine les Monactinellidés étant donné la taille des mégasclères.

Le développement des spongolithes n'est pas strictement limité aux bancs visibles au Nord de la carrière; vers l'entrée de celle-ci, donc plus au Sud et à un niveau stratigraphique plus élevé, quelques minces bancs

de 15 à 20 cm de puissance peuvent aussi être rapportés à des spongolithes; mais ici, la roche est très riche en chlorite et plus ou moins dépourvue de calcaire.

Des spongolithes tout à fait semblables à celles de Changé ont été décrites dans le Namurien de Belgique (1) et de l'Irlande (5), mais ce type de roche ne semble pas avoir été rencontré jusqu'à ce jour au Viséen dans lequel ne sont signalés que les spicules isolés de cherts des calcaires dinantiens de Belgique. La découverte de ce faciès apporte une donnée nouvelle à la connaissance des calcaires de Sablé. Il devra être recherché systématiquement dans le Viséen de la région pour présiser son extension et établir s'il peut avoir une signification générale du point de vue paléoécologique et stratigraphique.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) M. Bellière, *C. R. Cong. Géol. Int.*, XIIIe Session, 1922, p. 1202-1229.

(2) L. Cayeux, *Mém. Soc. Géol. Nord*, 4, 1897, p. 1-206.

(3) G. Deflandre, *Classe des Radiolaires*, in *Traité de Paléontologie*, publié sous la direction de J. Piveteau, Masson, Paris, I, 1952, p. 304.

(4) G. Delépine, *Ann. Soc. Géol. Nord*, 42, 1913.

(5) G. C. Lewarne, *Geol. Mag.*, 100, no 4, 1963.

(6) Y. Milon, *Recherches sur les calcaires paléozoïques et le Briovérien de Bretagne* (*Thèse*, Rennes, 1928).

(*Laboratoire de l'Institut de Géologie, Rennes.*)

VOLCANOLOGIE. — *Identification de deux « coulées de ponces » dans le massif volcanique du Mont-Dore.* Note (*) de M. **Robert Brousse**, présentée par M. Jean Wyart.

Il est reconnu et décrit deux coulées de ponces parmi les formations clastiques du massif volcanique du Mont-Dore. La nouvelle stratigraphie ou plus exactement téphrochronologie qui est proposée, à la suite de cette reconnaissance, permet de mieux situer les mouvements cassants qui créent une fosse volcano-tectonique dans la région centrale du massif.

La possibilité d'existence *d'ignimbrites*, dans le massif du Mont-Dore, a déjà été suggérée antérieurement [(1), (2)] mais la présence effective de ces brèches pyroclastiques n'avait pas été confirmée jusqu'ici et ces formations n'avaient pas encore été parfaitement identifiées sur le terrain.

Les ignimbrites, ou « tufs constitués en grande partie par des cendres vitreuses soudées (3) », se présentent en général comme les laves, c'est-à-dire qu'elles constituent des coulées qui sont soit encaissées dans des vallées, soit étalées sur des plateaux. En raison de cette analogie de gisements qui rapproche les ignimbrites des laves, nous préférons suivre l'usage anglo-saxon en dénommant *coulées de ponces* (pumice flow) nos formations pyroclastiques ignimbritiques.

Les caractères des coulées de ponces, épanchées dans le massif du Mont-Dore, peuvent être parfaitement reconnus dans une ancienne carrière, à « la Bugette », sur le flanc Sud de la Dordogne, entre la ville de La Bourboule et le village du Pregnoux. La coulée de ponces qu'on peut avoir ici présente une puissance d'une vingtaine de mètres. Elle *n'est pas stratifiée* mais il est possible d'y reconnaître trois zones.

Les deux zones périphériques, supérieure et inférieure, sont constituées de *tufs relativement meubles et peu indurés.* Ceux-ci sont toutefois suffisamment cohérents pour que les affleurements des deux zones considérées soient limités par des talus ayant des pentes assez fortes, de l'ordre de 65 à 70°. Quant à la zone moyenne, épaisse de 4 à 5 m, elle est faite au contraire de *tufs très indurés.* Elle est d'ailleurs très grossièrement *débitée en prismes verticaux* et apparaît selon un front vertical. Il faut souligner que les limites entre ces trois zones ne sont pas parfaitement planes et le toit de la zone médiane dessine par exemple, des ondulations qui peuvent atteindre 2 m d'amplitude.

Du point de vue pétrographique, la formation ignimbritique est une *brèche*, dépourvue de tout classement granulométrique et riche en *ponces fibreuses.* Celles-ci sont de tailles variées, les plus grandes atteignant 2 cm. Elles sont disposées sans ordre, et il est utile de signaler qu'elles n'ont été ni aplaties ni écrasées. A la surface des affleurements, ces ponces semblent toutefois être moins abondantes que dans la masse du gisement.

Les fragments vitreux sont en effet très facilement altérés par les agents atmosphériques. Après leur destruction, il ne subsite plus que des loges dont les parois conservent l'empreinte des fibres. L'apparence vacuolaire de la formation est donc secondaire et limitée aux surfaces affleurantes.

Ajoutons enfin que le caractère bréchique de l'ensemble de la coulée de ponces est accentuée par la présence fréquente de blocs de roches diverses qui peuvent atteindre 10 à 20 cm de diamètre. Il s'agit tout d'abord de débris arrachés au substratum du massif volcanique. Ce sont des granites à deux micas, des aplites, des pegmatites et plus rarement des gneiss et des granites à cordiérite. En second lieu, on rencontre des roches volcaniques anciennes provenant du démantèlement des filons et des coulées mis en place avant que ne se manifeste le dynamisme ignimbritique.

Au total, la formation de la Bugette que nous avons pris comme type dans le massif du Mont-Dore, présente les caractères classiques des coulées de ponces à savoir :

— absence de stratification et de classement; caractère bréchique; abondance des parties vitreuses; préservation partielle d'une structure tufacée; débit grossièrement prismatique de la zone la plus indurée.

Toutefois, cette coulée ponceuse n'a pas subi l'évolution qui conduit fréquemment à ce qu'on appelle les *tufs soudés* (welded tuff) dans lesquels les éléments sont déformés et intimement liés les uns aux autres et où les deux phénomènes, de soudure (welding) et de recristallisation, créent une roche ayant l'aspect d'une véritable lave massive. Il s'agit seulement, à la Bugette, de tufs plus ou moins cohérents et indurés mais ni déformés ni soudés, analogues aux *sillars* décrits au Pérou [4].

Dans le cadre plus général de l'architecture du Mont-Dore, il reste maintenant à souligner l'*importance des coulées de ponces* et leur distribution à la fois dans l'espace et dans le temps. Il est utile tout d'abord d'insister sur *la très large surface* que couvrent les coulées de ponces. On peut en effet reconnaître ces formations aussi bien dans le centre du massif (La Bourboule, Le Capucin, le Ravin Blanc, Super-Besse, Buron-de-Sausse, La Morangie, etc.) que sur les marges périphériques montdoriennes; Nord (Rochefort-Montagne, La Gratade, etc.); Est (Saignes, Mareuge, etc.); Sud (pont de la Clamouze, Chaussidoux, etc.) et Ouest (Lestomble, Pailler, etc.).

On peut d'autre part, du point de vue stratigraphique, distinguer *deux nappes de ponces superposées*, ces nappes étant séparées entre elles par des *formations volcano-sédimentaires stratifiées* d'origine éolienne, lacustre ou fluviale. En outre, et afin de mieux situer la position des nappes de ponces, il y a lieu d'ajouter qu'on peut reconnaître, dans le massif du Mont-Dore, deux autres ensembles volcano-sédimentaires. L'un d'eux recouvre la coulée de ponces supérieure et l'autre est situé sous la coulée de ponces inférieure. Il est à noter que la succession stratigraphique qui

vient d'être proposée peut être facilement retrouvée en tous les points du massif montdorien grâce au très large développement des deux coulées de ponces qui peuvent être regardées comme *deux excellents niveaux-repères*.

Au total, la téphrochronologie du massif du Mont-Dore peut être présentée comme il est indiqué dans le tableau ci-dessous :

Téphrochronologie du massif du Mont-Dore.

(Les lieux-dits en italique sont les exemples-types retenus.)

Formations.	Exemples.
Volcano-sédimentaire supérieure..........	*Ravins du Sancy* et de Chaudefour
Coulée de ponces supérieure........... ..	*Route de Vendeix* (l'Eau Salée) Rocher de l'Aigle
Volcano-sédimentaire intercalaire.........	Le *Mont-Dore* (*route de Latour*) Sous le Capucin Sous le Roc de Courlande
Coulée de ponces inférieure........... .	*La Bugette* La Gerbaudie Leyssard
Volcano-sédimentaire inférieure...........	*La Bourboule* (*Choussy*) Sous la Morangie Au-dessus de Chareire

Grâce à l'établissement de cette succession, on peut enfin mettre en évidence au moins *deux phases d'effondrement* dans la zone centrale du massif du Mont-Dore. Les premiers mouvements cassants n'affectent que la série sédimentaire inférieure alors que les *seconds sont postérieurs à la mise en place des deux coulées de ponces*.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) B. Gèze, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 15, 1957, p. 349.
(2) R. Brousse, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 84, 1961, p. 256.
(3) A. Rittmann, *Boll. Acad. Gioenia Sc. Bat. Catania*, 4, 1958.
(4) C. N. Fenner, *Bull. Soc. Geol. Amer.*, 59, 1923, p. 879-883.

(*Laboratoire de Géologie,
S. P. C. N., Faculté des Sciences, Orsay.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Distribution hivernale des caractéristiques hydrologiques en mer Ligure et estimation de l'abondance du phytoplancton par la méthode des pigments.* Note (*) de MM. **Jacques Gostan** et **Paul Nival**, présentée par M. Louis Fage.

Une corrélation négative a été observée en mars 1963 entre les distributions des phosphates et du phytoplancton le long d'une coupe hydrologique : Villefranche-Calvi. Les schémas théoriques de Saint-Guily sur la circulation verticale dans la même coupe sont proposés pour exploiter cette corrélation inattendue.

En Méditerranée, les eaux superficielles sont connues pour leur pauvreté en phosphates. Selon Thomsen ([1]) et Mc Gill ([2]), les concentrations demeurent habituellement inférieures à 0,10 µat-g de phosphate par litre. Nos observations en mer Ligure nous ont permis de constater que les concentrations comprises entre 0,30 et 0,40 µat-g de phosphate par litre n'apparaissent qu'à partir de 350 m près des côtes ou à 200 m de profondeur au centre ([3]). Or, au milieu d'une coupe Cap Ferrat-Calvi, étudiée depuis l'été 1962, nous avons observé dès la surface, au cours du mois de mars 1963, des concentrations supérieures ou égales à 0,30 µat-g de phosphate par litre (*fig.* 1). De plus, toutes les autres caractéristiques mesurées : salinité, température et oxygène dissous ont mis en évidence une remarquable homogénéité de l'ensemble de la colonne d'eau située au centre du golfe de Gênes. Les caractéristiques de cette eau entre 10 et 250 m étaient :

1° Au point central K (fond : 2 550 m) :

$38,37 \leqq$ salinités, $S\ \% \leqq 38,40$; $12,74 \leqq$ températures potentielles, $\theta\ {}^{\circ}C \leqq 12,92$; $29,05 \leqq$ densités potentielles, $\sigma_\theta \leqq 29,09$; $75,0 \leqq$ pourcentage de saturation en oxygène $\leqq 79,0$; $0,32 \leqq$ concentration en phosphate minéral, µat-g P/l $\leqq 0,43$.

2° Au point L, situé à 15 milles du précédent, en direction de Calvi (fond : 2 560 m) :

$38,37 \leqq S\ \% \leqq 38,42$; $12,73 \leqq \theta\ {}^{\circ}C \leqq 12,86$; $29,06 \leqq \sigma_\theta \leqq 29,10$; $73,0 \leqq \%\ O_2 \leqq 81,0$; $0,32 \leqq$ µat-g P/l $\leqq 0,43$.

La densité de la pellicule de surface (couche de 10 m) était à peine inférieure au reste de la masse : $\sigma_\theta = 29,03$. En l'absence de gradient de densité, un équilibre très précaire rendait possibles des mouvements verticaux actifs, intéressant toute la hauteur de la colonne d'eau et conduisant à la formation d'une masse unique où il devient impossible de distinguer les trois catégories d'eau : superficielles, intermédiaires et profondes rencontrées habituellemeit dans le golfe de Gênes.

Les observations hydrologiques de Tchernia ([4]) faites entre Nice et Calvi, du 1er au 3 mars 1955, annonçaient déjà la situation que nous avons rencontrée. Pendant l'hiver 1955, le refroidissement des eaux superficielles au centre du golfe a élevé leur densité au voisinage de celle des eaux

profondes (station 44, entre 0 et 938 m : $29,06 \leq \theta_t \leq 29,12$). Cependant, bien que cette situation entraîne une stabilité très précaire, la coupe réalisée pendant l'hiver 1955 ne traduit pas l'existence de mélanges aussi poussés que ceux que nous avons rencontrés en mars 1963. La structure en trois masses d'eau distinctes ne s'est pas effacée.

Dans une étude théorique sur l'action du vent sur un océan à deux couches, Saint-Guily ([5]) propose deux schémas de circulation verticale pour un vent cyclonique, lorsque la surface de séparation des deux couches atteint la surface libre (*fig.* 3, C_1 et C_2). La situation rencontrée en mars 1955 est très proche du premier modèle théorique (C_1) et il semble que celle que

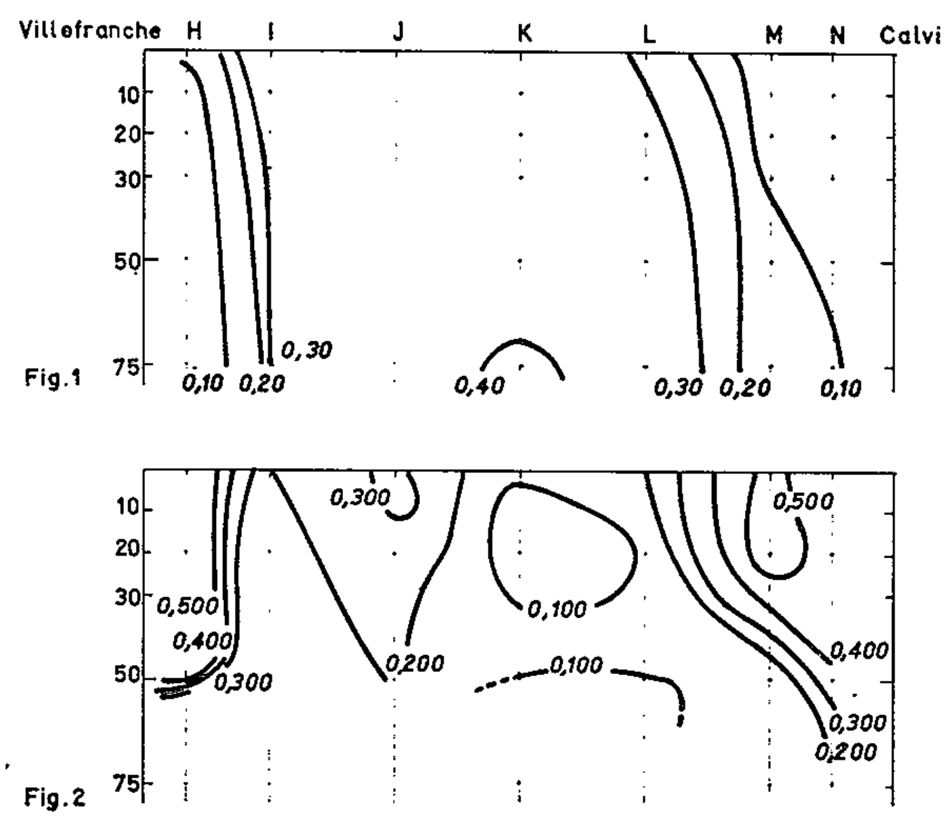


Fig. 1. — Répartition des phosphates minéraux dans les 75 premiers mètres en mars 1963 (concentration en µat-g de phosphate par litre).

Fig. 2. — Répartition de la chlorophylle *a* dans les 75 premiers mètres en mars 1963 (concentration en mg/m^3).

nous avons observée en mars 1963 soit très proche du deuxième (C_2). Il n'y subsiste que deux petites cellules de circulation près des côtes et deux grandes intéressant toute la masse centrale du fond à la surface. On peut se demander si ces deux schémas découlent d'une même situation climatologique, ou si la structure hydrologique qui traduit le premier n'est pas la phase préliminaire qui engendrera le second, sous l'effet de conditions atmosphériques plus rigoureuses mais peut-être plus exceptionnelles en mer Ligure. Les concentrations relativement importantes en sels nutritifs, dans les eaux superficielles, sont liées à une circulation verticale capable de mêler les eaux de surface et les eaux profondes. Cette situation hydrologique étant probablement plus difficile à se réaliser, du fait des conditions qu'elle exige, la présence d'eaux superficielles aussi riches en sels nutritifs que les eaux profondes, doit aussi revêtir, en mer Ligure, un caractère d'exception.

Au cours de cette même campagne, nous avons pu effectuer des estimations quantitatives du phytoplancton, dans la couche superficielle, par le dosage des pigments (*fig.* 1).

Les prises d'eau ont été effectuées par pompage aux profondeurs de 0, 20, 50, 75 m. Les pigments ont été extraits par la méthode de Margalef ([5]); les concentrations des différents pigments ont été calculées grâce aux équations de Richard et Thompson ([7]).

La concentration moyenne en chlorophylle *a* est, en surface de 0,360 mg/m³ avec des valeurs individuelles allant de 0,118 à 0,710 mg/m³, du même ordre que celles trouvées par Margalef sur la côte Est de l'Espagne au printemps ([6]). La répartition de la chlorophylle *a* n'est pas homogène; on observe une zone relativement pauvre en pigments (0,066-0,150 mg/m³) au centre le la coupe, entre les stations L et K. Cette zone isole au Nord

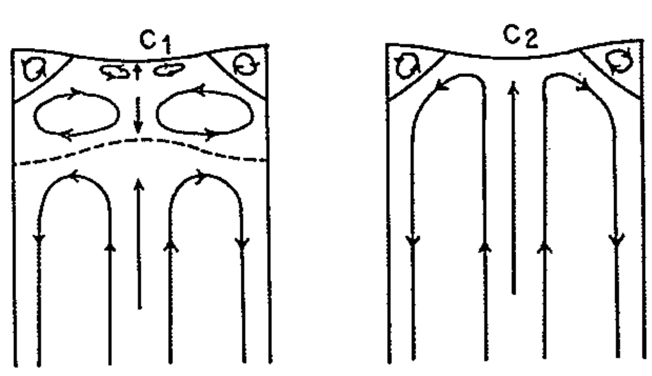


Fig. 3. — Schéma de circulation verticale pour un vent cyclonique lorsque la surface de séparation atteint la surface libre (d'après Saint-Guily).

et au Sud des zones riches en chlorophylle *a* : zone côtière de Villefranche et de Calvi (valeurs supérieures à 0,300 mg/m³). Chacune de ces zones contient un noyau particulièrement riche (côtier à Villefranche et sub côtier vers Calvi : point M) où les concentrations en chlorophylle *a* sont supérieures à 0,500 mg/m³.

Cependant alors qu'on admet classiquement ([8]) que les zones à forte concentration en phosphates sont aussi des zones à forte production de phytoplancton, nous constatons, pour cette période, que la répartition de la chlorophylle est inverse de la répartition des phosphates; les fortes concentrations en phosphates se trouvant dans la zone centrale, alors que les concentrations côtières sont relativement faibles.

Pendant l'hiver 1963, il semble que deux facteurs principaux aient induit une telle répartition : d'une part, l'épaisseur de la couche turbulente superficielle et d'autre part, l'intensité du mouvement de divergence dans la zone centrale.

Il est admis que l'homogénéisation des eaux en profondeur, due à la turbulence ([9]), a pour résultat la dilution du stock de cellules dans les eaux superficielles et, par conséquent, la perte d'une certaine quantité de cellules par la couche euphotique. Les cellules entraînées en dessous de cette couche puisent leur énergie dans leurs réserves et ce n'est qu'après retour par turbulence dans la zone éclairée qu'elles pourront photosynthétiser de

nouveau. Selon la théorie de Sverdrup [10], les cellules, dans de telles conditions peuvent atteindre ou dépasser une « profondeur critique » pour laquelle leur respiration totale équilibre leur production totale. C'est la différence d'épaisseur de la couche turbulente qui expliquerait les faibles concentrations en chlorophylle *a* dans la zone centrale et les fortes concentrations dans les régions côtières.

Pour la région étudiée, Saint-Guily [5] montre que « le vent élève la surface de séparation des eaux superficielles et sous-jacentes, lui fait atteindre la surface libre et repousser latéralement les eaux légères. Il produit une circulation verticale (de caractère turbulent) qui permet un mélange intense des eaux en raison des faibles différences de densité ».

Ainsi, en hiver, la circulation verticale qui accroît, dans la zone centrale, l'épaisseur de la couche turbulente superficielle, entraîne des cellules au-dessous de la profondeur critique et par suite ralentit leur développement. Au contraire, près des côtes où persiste une stratification hydrologique, cette couche turbulente moins profonde permet une forte production de phytoplancton. De plus, le régime décrit par Saint-Guily permet d'envisager, en même temps que le déplacement latéral des eaux de surface, un appauvrissement en phytoplancton de la région centrale au profit des zones côtières.

En conclusion, nous pensons que pendant cette phase du cycle hydrologique, des différences d'intensité de la divergence en divers points de la coupe, par leur action sur la couche turbulente superficielle, expliquent la contradiction que nous avons relevée entre la distribution des pigments et celle des phosphates. Les fluctuations de cette intensité paraissent ainsi de première importance dans la répartition hivernale du phytoplancton en mer Ligure.

(*) Séance du 28 octobre 9163.

(1) H. THOMSEN, *Rep. Dan. Oceanogr. exp. Medit.*, III, n° 6, 1908-1910.
(2) D. MC GILL, *Deep Sea Res.*, 8, n°s 3-4, 1961, p. 259.
(3) Les phosphates minéraux dissous ont été dosés par la méthode de Harvey (1948).
(4) P. TCHERNIA et B. SAINT-GUILY, *Cahiers Océanogr. C. O. E. C.*, 11, n° 7, 1959, p. 499.
(5) B. SAINT-GUILY, *Deep Sea Res.*, 9, 1962, p. 199.
(6) J. HERRERA et R. MARGALEF, *Inv. Pesq.*, 20, 1961, p. 17.
(7) F. A. RICHARDS et T. THOMPSON, *J. Mar. Res.*, 2, 1952, p. 156.
(8) H. U. SVERDRUP, M. W. JOHNSON, R. H. FLEMING, The Oceans, Prentice Hall, 1960.
(9) G. A. RILEY, *Bull. Burgh. Oceanogr. Coll.*, 7, 1941, p. 1.
(10) H. U. SVERDRUP, *J. Cons.*, 18, 1953, p. 287.

(*Station zoologique, Villefranche-sur-Mer.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *La différenciation et l'organisation des chloroplastes dans le mésophylle des cotylédons du Pin pignon* (Pinus pinea *L.*). Note (*) de M. **Henri Camefort**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Au début de la germination les cotylédons demeurent enfouis, à l'obscurité, dans l'endosperme. Les plastes accumulent de l'amidon, mais produisent en même temps des granums caractérisés et des « granums primaires ». Lorsque les cotylédons se sont dégagés de l'endosperme, une organisation granaire typique s'installe.

On sait que chez de nombreux Conifères les plastes peuvent élaborer des pigments chlorophylliens à l'obscurité. Avant d'étudier de façon systématique l'action de la lumière et celle de l'obscurité sur l'évolution structurale des chloroplastes et pour tenter de préciser les résultats déjà obtenus par von Wettstein [1] sur un Epicéa, il a paru intéressant d'analyser le développement des plastes pendant une germination réalisée dans des conditions naturelles d'éclairement.

Dans cette expérience préliminaire les cotylédons sont demeurés au sein de l'endosperme, donc à l'obscurité, pendant le début de la germination. Ils n'ont jamais été exposés à la lumière, avant qu'ils se soient dégagés d'eux mêmes du reste de la graine.

L'évolution structurale des plastes est un phénomène continu; nous distinguerons cependant un certain nombre d'étapes dans leur différenciation, ceci pour rendre claire la présentation des faits observés.

Première étape (graines décortiquées mises à germer sur du coton humide depuis 2 jours). — Les plastes sont de petits éléments limités

Explication des Planches.

Planche I.

Fig. 1. — Plaste du mésophylle cotylédonaire dans une graine mise à germer depuis 2 jours (permanganate-araldite) (G × 60 000).

Fig. 2. — Plaste du mésophylle cotylédonaire dans une graine mise à germer depuis 8 jours. Observer un amas de vésicules (flèche) à partir duquel divergent des lamelles (*l*) (permanganate-araldite) (G × 30 000).

Fig. 3. — Plaste amylifère dans le mésophylle cotylédonaire d'une graine mise à germer depuis 8 jours (permanganate-araldite) (G × 60 000).

a, amidon; *h*, inclusion lipidique; *l*, lamelle double; *m*, mitochondrie; *m. p.*, membrane du plaste; *p*, plaste; *v*, vésicule.

Planche II.

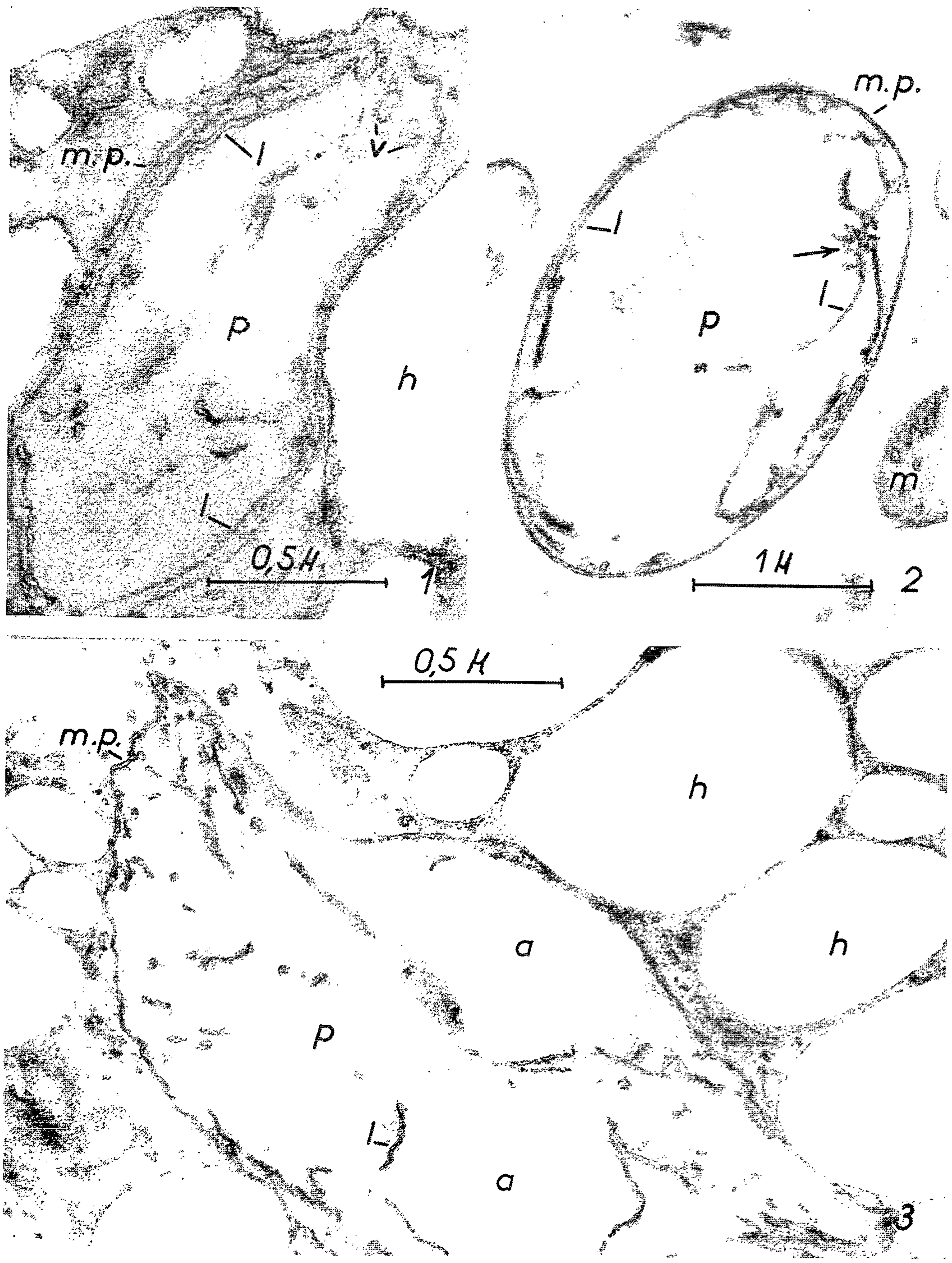
Graines mises à germer depuis 12 à 15 jours.

Fig. 1. — Aire cytoplasmique d'une cellule du mésophylle cotylédonaire contenant des plastes chargés d'amidon (permanganate-araldite) (G × 10 500).

Fig. 2. — Section d'un plaste présentant des granums typiques (*g*) et des lamelles doubles (*l*). Observer les connections entre la membrane plastidale, les lamelles et les disques granaires (flèches) (permanganate-araldite) (G × 48 000).

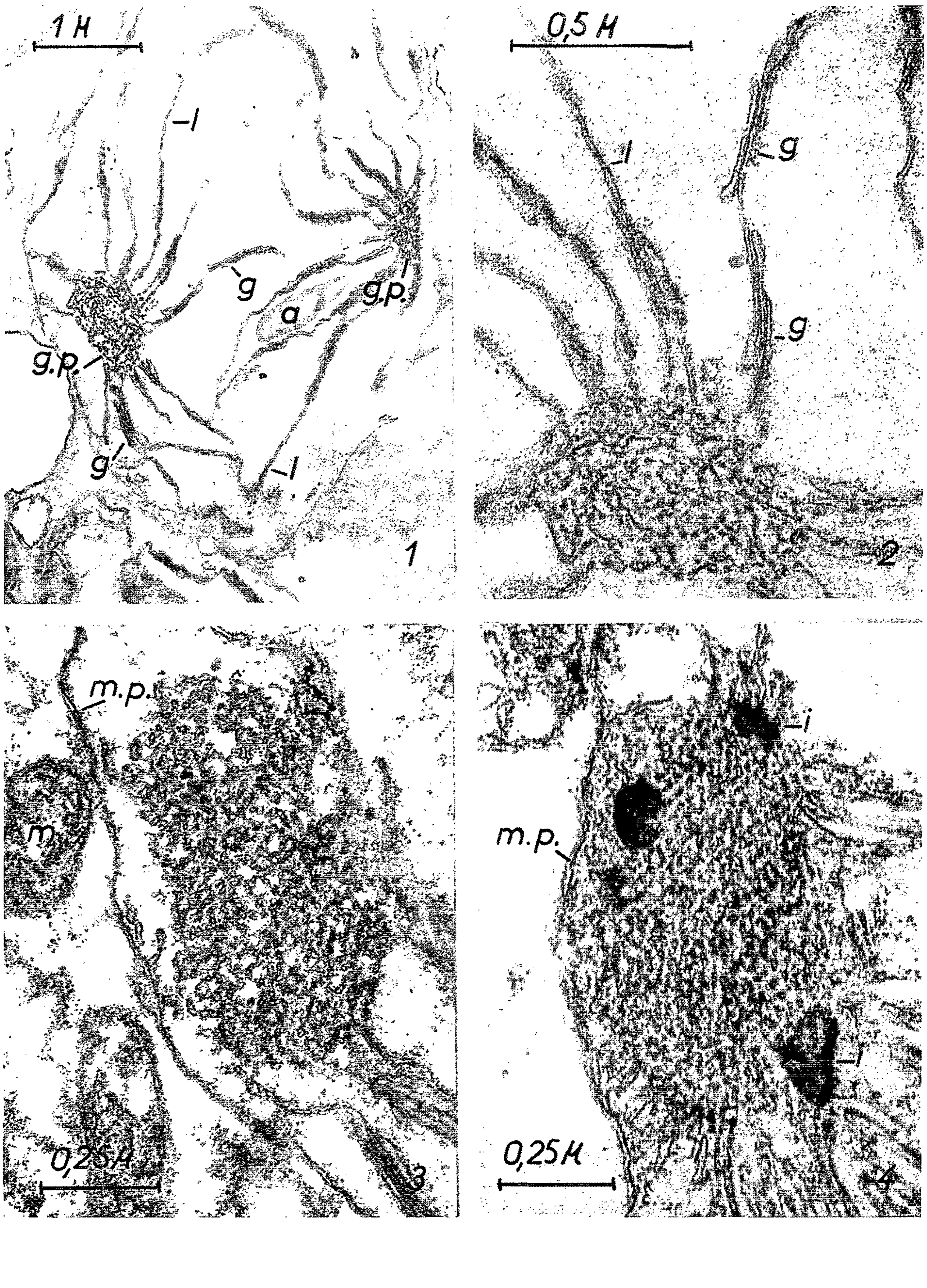
a, amidon; *d*, dictyosome; *g*, granum; *h*, inclusion lipidique; *l*, lamelle double; *m*, mitochondrie; *m. p.*, membrane plastidale; *N*, noyau; *n*, nucléole; *p*, plaste.

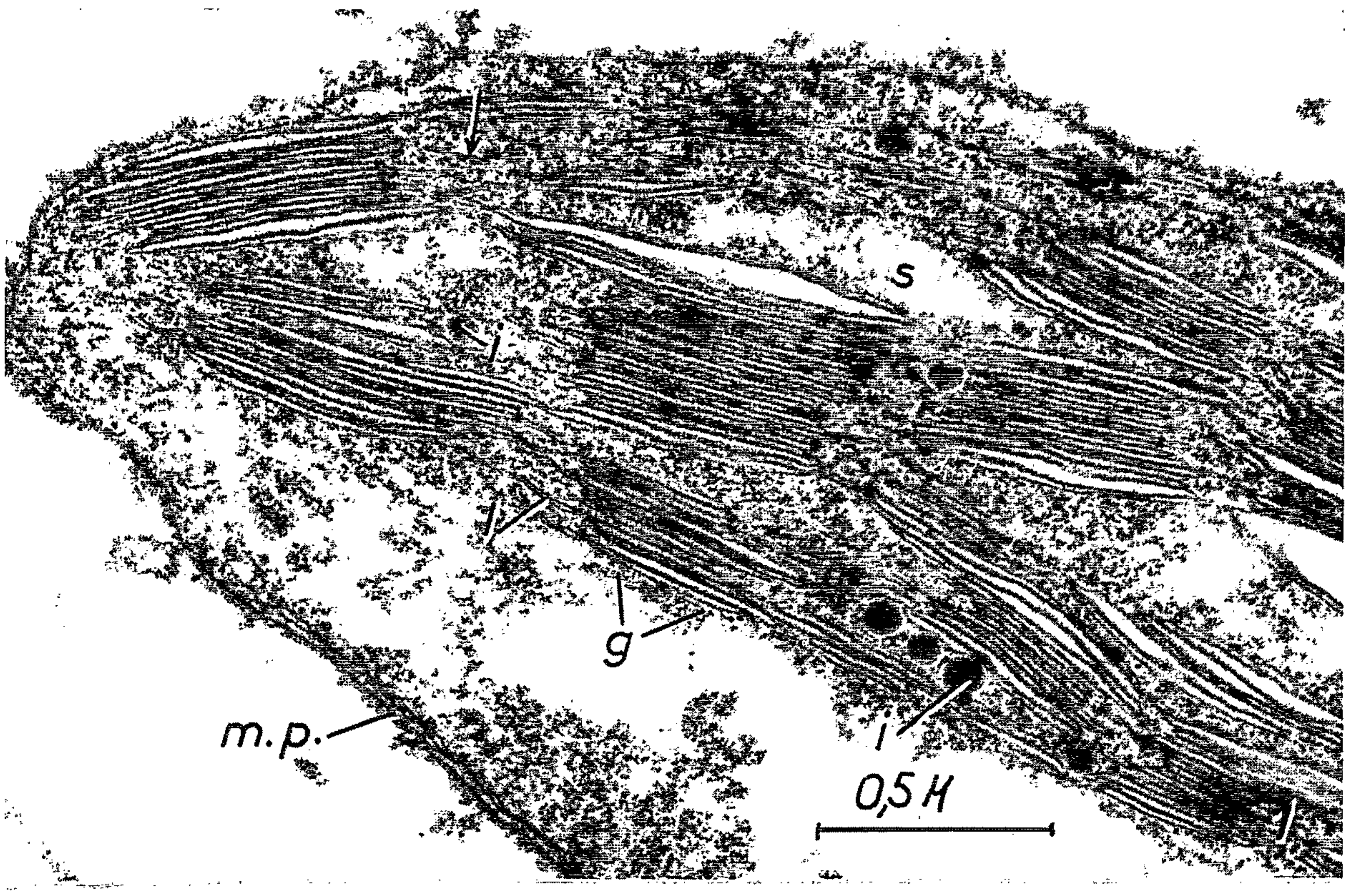
PLANCHE I.




2 μ
m
p
n
N
h
d
a
1
0,5 μ
m.p.
g
l
a
2

PLANCHE III.




s
l
g
m.p.
0,5 µ

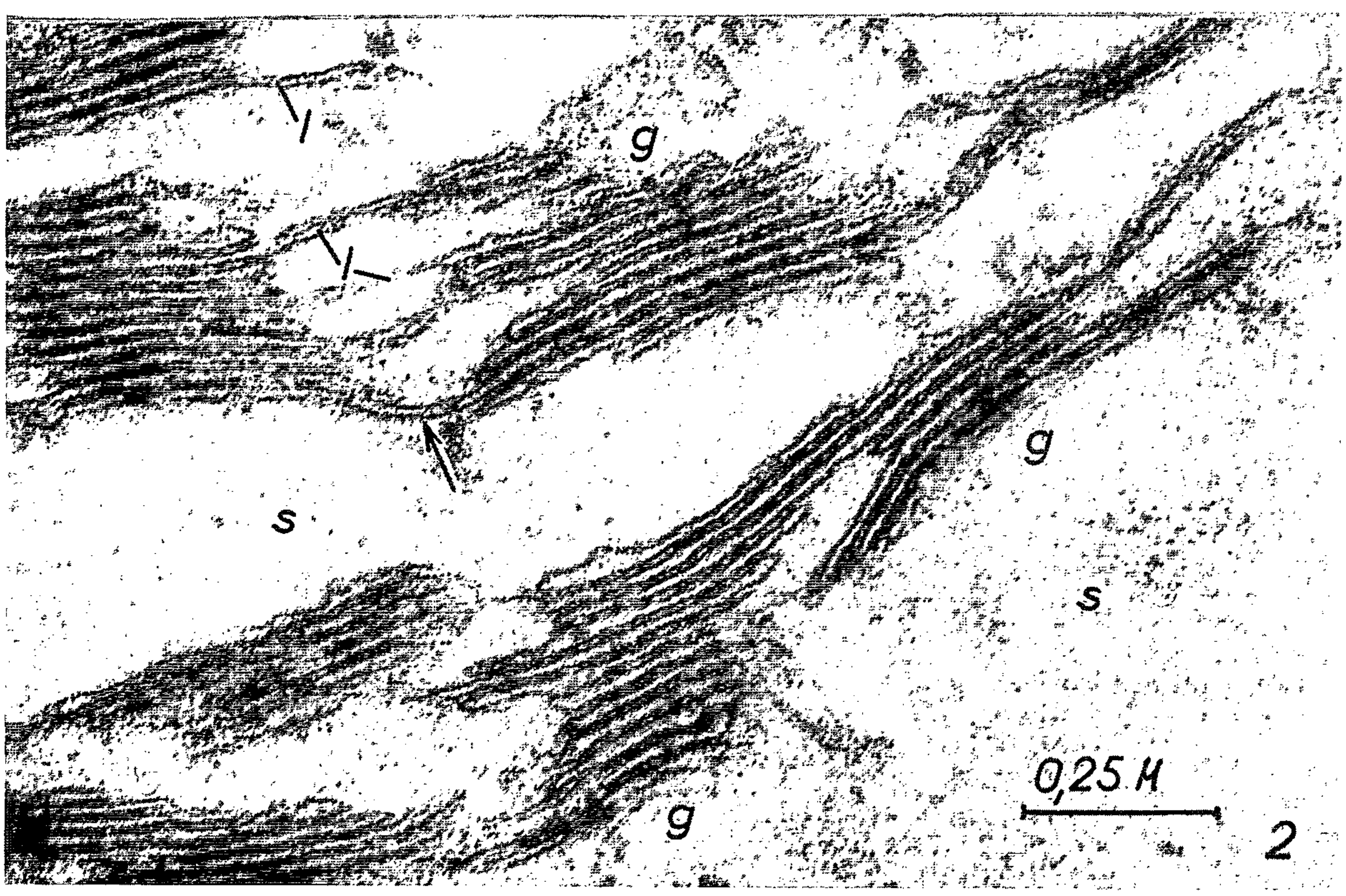

l
g
s
0,25 µ
2

Planche III.

« Granums primaires » dans les plastes de jeunes plants âgés de 12 à 15 jours.

Fig. 1. — Section d'un plaste présentant deux « granums primaires » (*g. p.*) et des granums typiques (*g*) (permanganate-araldite) (G × 19 500).

Fig. 2. — Observation à un grossissement élevé d'un des deux « granums primaires » du plaste de la figure 1 (G × 62 500).

Fig. 3. — « Granum primaire » fixé par le tétroxyde d'osmium. Observer la disposition irrégulière des tubules comme dans la figure 2 (G × 80 000).

Fig. 4. — « Granum primaire » fixé par le tétroxyde d'osmium. Observer la disposition régulière des tubules (G × 80 000).

a, amidon; *g*, granum; *g. p.*, granum primaire; *i*, inclusion osmiophile; *l*, lamelle; *m*, mitochondrie; *m. p.*, membrane plastidale.

Planche IV.

Chloroplastes différenciés du *P. pinea*.

Fig. 1. — Portion d'un chloroplaste fixé par le tétroxyde d'osmium. Observer des granums (*g*) des lamelles intergranaires (*l*), des inclusions osmiophiles (*i*). La flèche désigne des tracés interrompus de lamelles intergranaires (G × 54 000).

Fig. 2. — Détail de l'organisation granaire d'un chloroplaste différencié de Pin pignon. Les disques granaires sont séparés les uns des autres, une lamelle intergranaire se prolonge sans discontinuité dans deux granums voisins (flèche) (permanganate-araldite) (G × 93 000).

i, inclusion osmiophile; *g*, granum; *l*, lamelle intergranaire; *m. p.*, membrane plastidale; *s*, stroma ou substance fondamentale.

par une membrane double et dont la substance fondamentale contient quelques lamelles doubles et des vésicules, généralement situées à la périphérie du plaste (*pl.* I, *fig.* 1).

Deuxième étape (graines décortiquées mises à germer sur du coton humide depuis 8 à 9 jours). — Les cotylédons, qui n'ont subi aucune croissance appréciable, sont légèrement colorés en jaune.

A ce stade l'organisation des plastes demeure rudimentaire. Cependant deux sortes de faits montrent le début d'une évolution encore modeste, qui s'accélérera dans les stades suivants. Il s'agit d'abord de la présence de petits amas de vésicules à partir desquels divergent des lamelles bien développées (*pl.* I, *fig.* 2). Ces amas sont peu importants, mais ils évoquent déjà une organisation de « granum primaire ». Il s'agit ensuite de la présence d'amidon, observé parfois en petite quantité, dans la substance de ces plastes (*pl.* I, *fig.* 3).

Troisième étape (graines décortiquées mises à germer sur du coton humide depuis 12 à 15 jours). — Les cotylédons, toujours inclus dans l'endosperme, sont colorés en vert clair.

L'organisation des plastes est, à ce moment, caractérisée par trois faits essentiels (*pl.* II et III).

1° La présence d'amidon, en quantité parfois importante (*a*, *pl.* II, *fig.* 1 et 2).

2° Un développement substantiel des lamelles doubles. En certains points ces lamelles s'appliquent les unes contre les autres en formant

des empilements de quelques disques dont l'aspect est celui de granums typiques (*g*, *pl.* II, *fig.* 2). Des connections existent entre la membrane du plaste, d'une part, certaines lamelles et *même certains disques granaires*, d'autre part.

3° La présence d'un, et très souvent de deux « granums primaires » dans les sections de ces jeunes chloroplastes (*g. p.*, *pl.* III, *fig.* 1).

Observées à des grossissements élevés, les sections de « granums primaires » présentent d'étroits profils circulaires mêlés à d'autres profils plus allongés (*pl.* III, *fig.* 2 et 3). Ce qui conduit à penser que chaque « granum primaire » est constitué par un ensemble de tubules très contournés, disposés de façon irrégulière. Dans certaines préparations les tubules ont une disposition plus ordonnée conférant une apparence cristalline aux coupes de « granums primaires ». Les sections transversales de tubules sont régulièrement alignées et unies les unes aux autres par des profils longitudinaux (*pl.* III, *fig.* 4).

Quatrième étape (plants agés de 20 à 50 jours après semis en pleine terre, sous chassis). — Les cotylédons épanouis se dégagent complètement de l'endosperme et sont donc exposés à la lumière.

Dans ces plants agés la différenciation des chloroplastes s'achève avec la mise en place d'une organisation granaire typique tandis que les « granums primaires » disparaissent et que le dépôt d'amidon s'accroît encore au début, puis régresse en même temps que s'épuise l'ensemble des réserves de l'embryon.

Dans un chloroplaste différencié on distingue (*pl.* IV) :

1° une enveloppe formée de deux membranes accolées;

2° une substance fondamentale ou stroma, abondamment garnie de fins grains osmiophiles, morphologiquement comparables aux ribosomes du cytoplasme (*pl.* IV, *fig.* 1);

3° des inclusions osmiophiles à contour circulaire et à texture finement granuleuse (*i*, *pl.* IV, *fig.* 1). Ces éléments, présents dans les chloroplastes de toutes les espèces végétales, sont dispersés dans le stroma. Murakami et Takamiya [2] les ont isolés et ont montré qu'ils renferment des *caroténoïdes*;

4° des granums constitués par des empilements de disques. Assez souvent les disques d'un granum sont étroitement appliqués les uns contre les autres, mais il est possible de reconnaître que les disques sont bien distincts et séparés les uns des autres par des bandes claires (*pl.* IV, *fig.* 2);

5° des lamelles doubles intergranaires. Quand une de ces lamelles entre en connection avec un granum, elle se prolonge toujours, et très exactement, sous la forme d'un disque à l'intérieur de ce granum (*pl.* IV, *fig.* 2, flèche). Le tracé des lamelles, qui unissent des granums rapprochés, est généralement continu (*pl.* IV, *fig.* 2, flèche). Par contre, entre des granums éloignés, les profils de lamelles sont souvent interrompus (*pl.* IV, *fig.* 1, flèche).

CONCLUSIONS. — 1° *L'accumulation d'amidon dans les jeunes chloroplastes.* — Elle a lieu principalement à des stades de la germination pendant lesquels les cotylédons demeurent à l'obscurité. Il ne s'agit donc pas d'une amylogenèse consécutive à l'assimilation chlorophyllienne, mais sans doute d'un stockage d'amidon en rapport avec la mobilisation des réserves accumulées dans la plantule et dans l'endosperme, en particulier des lipides. Il s'agit de la poursuite d'un métabolisme hétérotrophe.

2° *La différenciation des granums.* — La réalisation d'une structure granaire débute à l'obscurité, alors que les cotylédons sont encore inclus dans l'endosperme. Cependant la mise en place de cette structure est associée à la présence de « granums primaires ». On voit cohabiter dans un même plaste deux structures, qui généralement s'excluent l'une l'autre, dans d'autres matériels : les « granums primaires », qui sont le signe d'un étiolement, et les granums caractérisés, qui témoignent de la formation de chlorophylle.

3° *Les rapports entre disques granaires et lamelles intergranaires.* — Nous avons déjà souligné le fait qu'il n'y a *aucune discontinuité entre certains disques et les lamelles intergranaires*, les lamelles prolongeant directement ces disques dans le stroma.

La distinction radicale, qu'on fait parfois entre disques granaires et lamelles stromatiques, est trop tranchée, sur le plan morphologique tout au moins. En effet, un granum paraît résulter d'un empilement localisé de portions de lamelles intergranaires. Ceci n'interdit pas de penser que chaque granum est une région physiologiquement distincte du reste de l'organisation lamellaire. La grande cohésion des éléments constitutifs d'un granum tend à le prouver.

Dans ses caractères essentiels, l'infrastructure des chloroplastes différenciés du *Pinus pinea* est donc très comparable à celle qu'on observe chez les autres végétaux supérieurs. Quelques faits seulement, relatifs à cette structure et à sa mise en place, ont été soulignés.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) D. VON WETTSTEIN, *Brookaven Symposia Biology*, 2, 1958, p. 138-157.

(2) S. MURAKAMI et A. TAKAMIYA, *5th intern. Congr. Microsc. electr.*, 2, XX-12, 1962.

(*Laboratoire de Botanique*, 24, *rue Lhomond, Paris*, 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Rôle de la spathe et du liquide qu'elle contient sur la fécondation des fleurs de* Commelina forskalaei *Vahl.* Note (*) de M. **Jacques Miège**, transmise par M. Émile Miège.

La spathe de *Commelina forskalaei* contient un liquide visqueux, incolore, insipide. Son enlèvement, ainsi que la suppression de la spathe, amènent une réduction du pourcentage de fleurs fécondées. La baisse est d'autant plus importante que l'opération est plus précoce. La sécrétion semble être le fait, au moins en partie, des grandes cellules de la face interne de la spathe.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que, dans les conditions naturelles, l'inflorescence de *C. forskalaei* ne comportait habituellement qu'une seule fleur fertile. Or, la spathe qui protège les fleurs est remplie d'un liquide incolore, insipide, filant, visqueux. Ce liquide existe pratiquement toujours, au moins à l'état d'un film léger qui enrobe les fleurs [2]. Cependant, les spathes de fin de végétation peuvent n'en plus contenir la moindre trace. Dans ce cas, le taux de fécondité baisse très fortement sans que nous soyons assuré que l'absence de sécrétion en soit la cause. Ceci nous a conduit à rechercher si ce liquide avait un rôle dans la fécondation.

D'importantes différences s'observent dans l'abondance du liquide. Elles sont dues aux conditions ambiantes : siccité de l'atmosphère, température de l'air et de la terre, humidité du sol. D'autres facteurs interviennent aussi, tels que l'âge de la plante et la position de la spathe sur l'individu. En moyenne, entre janvier et juin, il est nécessaire de visiter 25 à 30 inflorescences pour recueillir 1 ml. Les plus grosses quantités relevées ont été de 0,1 ml par spathe. Lorsque le liquide est moins abondant, il est généralement plus visqueux.

Le liquide apparaît très tôt, dès la méiose; il augmente de quantité avec la croissance de la spathe et il demeure au-delà de l'épanouissement des fleurs, disparaissant au cours de la maturation de la graine.

Nous avons recherché quels étaient les effets de l'enlèvement du liquide et de l'ablation de la spathe.

1° L'enlèvement du liquide à la pipette a ordinairement pour résultat de provoquer le desséchement des fleurs. Il s'agit d'une opération assez rude qui peut causer des traumatismes conduisant à l'arrêt du développement floral. Cependant, souvent, il ne survient qu'après l'épanouissement. 98 % des fleurs des 400 spathes ainsi traitées n'ont pas donné de graines.

2° L'ablation de la spathe a été pratiquée à des stades variés. En raison des difficultés opératoires, nous n'avons pu procéder généralement que sur des spathes déjà en partie dégagées de la gaine foliaire, donc après que la méiose ait eu lieu; il se peut que le liquide ait alors

déjà agi. Les boutons floraux des spathes opérées peuvent : soit avorter avant ou après épanouissement, soit donner des graines. Plus l'opération est précoce, plus le pourcentage de stérilité est grand. Quand la suppression est effectuée la veille ou l'avant-veille de la floraison, la nouaison est quasi totale. Le liquide a joué pleinement son rôle, antérieurement à l'ablation.

Suppression de la spathe en février et mars.

	Spathe dressée, encore engagée dans la gaine, boutons blancs.			Spathe = horizontale, dégagée. Boutons blancs.			Spathe = horizontale, dégagée. Boutons bleus.		
	a.	*b.*	*c.*	*a.*	*b.*	*c.*	*a.*	*b.*	*c.*
Février	2	2	1	1	5	3	0	11	3
Mars	3	1	0	0	6	7	0	3	4
TOTAL	5	3	1	1	11	10	0	14	7

Suppression de la spathe en avril et en mai.

Jours avant l'épanouissement.

	7.			6.			5.			4.			3.			2.			1.		
	a.	*b.*	*c.*	*a.*	*b.*	*c.*	*a.*	*b.*	*c.*	*a.*	*b.*	*c.*	*a.*	*b.*	*c.*	*a.*	*b.*	*c.*	*a.*	*b.*	*c.*
Avril	1	0	0	4	0	2	2	2	3	0	2	5	1	5	9	0	1	13	0	0	7
Mai	4	0	0	3	1	2	0	0	0	0	0	0	1	2	5	0	1	8	0	0	7
TOTAL	5	0	0	7	1	4	2	2	3	0	2	5	2	7	14	0	2	21	0	0	14

a, avortement avant l'épanouissement, en général par desséchement;
b, boutons floraux s'épanouissant, mais ne donnant pas de graines;
c, boutons floraux donnant une fleur, puis une graine.

En février-mars, sur 52 spathes opérées, les boutons floraux de 6 d'entre-elles se sont desséchés avant floraison (11,54 %), les fleurs de 28 d'entre-elles se sont épanouies mais ont, par la suite, avorté (53,84 %); les fleurs des 18 spathes restantes ont fourni des graines normales (34,62 %). Pour ces séries, la suppression de la spathe a provoqué une baisse des deux tiers de la fertilité.

En avril, les résultats sont assez différents. 57 spathes ont été supprimées, laissant les boutons floraux non protégés, la pellicule de liquide demeurant autour des fleurs a été, dans 80 % des cas, absorbée par du papier buvard mais, étant donné son état visqueux, il est impossible de la retirer complètement sans meurtrir les fleurs. Les fleurs de 8 spathes ont avorté avant floraison (14,03 %), 10 sont demeurées stériles, mais se sont épanouies normalement (17,54 %) et 39 ont été fécondées (68,42 %). La baisse de la fertilité a été, dans cette série, à peine du tiers.

En mai, les valeurs se rapprochent de celles enregistrées en avril avec, toutefois, un taux plus élevé de desséchement des boutons avant épanouissement (25,53 %). Les 2/3 des boutons floraux ont donné une graine (64,71 %).

En conclusion, l'ablation de la spathe intervient sur le taux de fécondité, surtout aux stades jeunes : lorsque la spathe est encore dressée et en

partie engainée par la feuille, sa suppression provoque un déchet de 50 à 75 %. Plus tard, ce pourcentage baisse et lorsque l'opération a lieu la veille ou l'avant veille de la floraison, près de 100 % des fleurs donnent des graines. Il est probable que des taux supérieurs de stérilité seraient obtenus si le liquide pouvait être entièrement éliminé. Sans doute, sa persistance, sous forme d'une fine couche entourant les fleurs, explique-t-elle les valeurs relativement élevées des pourcentages de fécondation après ablation de la spathe par rapport à l'enlèvement à la pipette.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) J. Miège, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2316.

(2) D'autres espèces, qu'elles soient à spathes fermées à l'arrière (*C. benghalensis*) ou ouvertes (*C. diffusa*, *C. macrospatha*, etc.) contiennent aussi un sécrétat qui peut parfois se présenter sous forme d'un gel.

(*Laboratoire de Botanique et Biologie végétale de la Faculté des Sciences de Dakar.*)

PHYTOPATHOLOGIE. — *Développement de la mosaïque jaune du navet dans* Brassica chinensis, *var. Wong Bok, inoculé mécaniquement.* Note (*) de Mlle **Danielle Dauthy** et M. **Joseph-Marie Bové**, présentée par M. Raoul Combes.

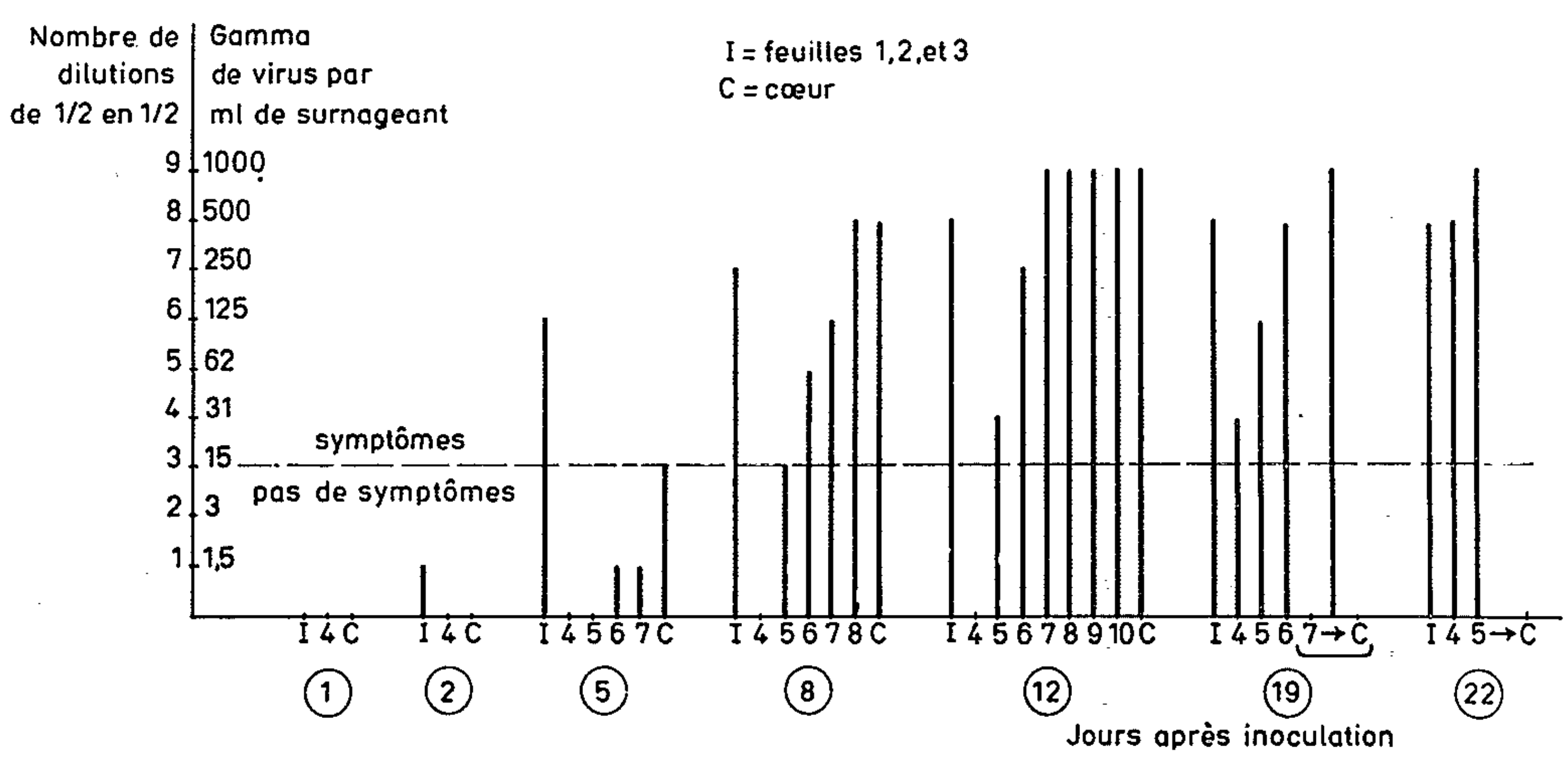
Étude sérologique du mode d'envahissement de *Brassica chinensis* par le virus de la mosaïque jaune du navet après inoculation mécanique.

Le Chou de Chine (*Brassica chinensis*, var. Wong Bok) est à la fois un hôte à lésions locales et un hôte à infection systémique pour le virus de la mosaïque jaune du navet (TYMV des auteurs anglo-saxons). Les feuilles inoculées mécaniquement au moyen de ce virus présentent, après un temps de latence assez variable suivant les conditions (5 à 10 jours) des lésions locales chlorotiques, jaune clair, à partir desquelles le virus envahit ensuite le reste de la plante et y provoque des symptômes systémiques de mosaïque. Pour nos études de photosynthèse en relation avec la multiplication du TYMV dans le Chou de Chine, il était indispensable de savoir plus précisément comment le virus envahissait la plante. Nous avons donc suivi, au moyen d'une technique sérologique, l'apparition et le développement du virus dans chacune des diverses feuilles ou groupes de feuilles de la plante. Le Chou de Chine, tel que nous l'utilisons au moment de l'inoculation, se présente sous forme d'une plante à rosette ayant, un mois après le semis, cinq ou six feuilles bien développées, d'environ 10 cm. Avant l'inoculation, les deux ou trois feuilles les plus vieilles, donc les plus externes de la rosette, sont coupées pour ne laisser, sur chaque plante, que les feuilles suivantes : trois feuilles externes, bien étalées, d'environ 10 cm, numérotées 1, 2 et 3; une feuille intermédiaire, de 3 cm environ, à demi-dépliée, numérotée 4; et quelques petites feuilles enserrées, formant le cœur de la rosette. Au fur et à mesure que la plante croît, la feuille 4 finit de s'étaler et les feuilles les plus externes du cœur se déroulent et donnent successivement les feuilles numérotées 5, 6, 7,... Seules, les feuilles 1, 2 et 3 ont été inoculées, mécaniquement. Le TYMV est purifié par la méthode au butanol-chloroforme (¹) et dilué avec du tampon phosphate 0,1 M, pH 7, pour l'amener à la concentration voulue. L'apparition et le développement du virus ont été déterminés par sérologie : *a.* dans l'ensemble des trois feuilles inoculées, 1 + 2 + 3 (I sur la figure); *b.* séparément dans chacune des feuilles suivantes, 4, 5, 6,... au fur et à mesure que ces feuilles deviennent suffisamment grandes; enfin *c.* dans l'ensemble des petites feuilles formant le cœur de la rosette (C sur la figure). Pour des raisons d'échantillonnage, les feuilles similaires, donc de même numérotation, ont été prélevées sur six plantes.

Pour le test sérologique, les feuilles d'un même groupe ont été pressées à la presse à main et le jus obtenu centrifugé à 3 500 g pendant 20 mn;

avec le surnageant ont été préparées des dilutions successives en progression géométrique de raison 1/2. Le titre de l'antisérum est tel que nous l'utilisons à la dilution 1/8. La présence ou l'absence d'une floculation est contrôlée au microscope à fond noir. On détermine ainsi la dernière dilution pour laquelle une floculation a lieu. Cette dilution correspond à une concentration en virus de l'ordre de 1,5 μg/ml; en dessous de cette concentration, il n'y a pas floculation dans les conditions de notre essai. Cette limite de sensibilité a été déterminée à partir d'une solution de virus de concentration connue.

Ainsi que la figure le montre, dans les conditions de cette expérience le virus est nettement décelable dans les feuilles inoculées, 5 jours après



Développement de la mosaïque du navet dans le Chou de Chine.
De la feuille inoculée I
l'infection gagne directement les très jeunes feuilles du centre de la rosette C
puis progresse de celles-ci vers les feuilles plus âgées 7, 6, 5, 4.

l'inoculation; il y atteint déjà une concentration importante, confirmée par l'apparition de lésions locales à ce moment. D'autre part, parmi les feuilles à infection systémique, ce sont les très jeunes feuilles formant le cœur de la rosette qui, comme l'ont montré Francki et Matthews ([2]), révèlent en premier la présence du virus (5 jours après l'inoculation). A partir du 8e jour, la concentration maximale y est pratiquement établie. Dès ce moment toutes les feuilles envahies par le virus pendant qu'elles faisaient partie du cœur de la rosette, telles que 8, 9, 10, ont atteint leur concentration maximale, alors que les feuilles plus âgées, telles que 4, 5, 6, en sont encore loin. Cela est particulièrement vrai pour la feuille 4, celle venant immédiatement après les trois feuilles inoculées, dans laquelle, 12 jours après l'inoculation, le virus ne peut pas encore être décelé; le virus s'y établira seulement entre le 12e et le 19e jour. Cette feuille, saine jusque-là, a pris un grand développement et pourra donner lieu à une

production importante de virus. Enfin, après la feuille 4, les feuilles inoculées mécaniquement, si elles existent encore à ce moment, commencent à manifester, elles aussi, des symptômes d'infection systémique. L'infection systémique progresse de l'extrémité pétiolaire vers le haut de la feuille. Ces symptômes se développent le long des nervures latérales en commençant par celles du bas.

Ainsi, le virus se multiplie d'abord dans les feuilles inoculées, puis il progresse vers l'apex de la plante; de là il passe des feuilles les plus jeunes aux feuilles les plus âgées, qu'il met parfois longtemps à atteindre. Les résultats de ces analyses sont d'ailleurs corroborés par l'observation des symptômes visuels dont l'apparition peut être prédite d'après les tests sérologiques; les feuilles commencent à manifester des symptômes lorsque la concentration du virus atteint en gros 1,5 μ g/ml de surnageant.

En conclusion, il ressort de cette analyse que le mode d'envahissement de la plante par le virus est important pour le choix des feuilles destinées à l'expérimentation.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) R. L. STEERE, *Phytopathology*, 46, 1950, p. 60-69.
(2) R. I. B. FRANCKI et R. E. F. MATTHEWS, *Virology*, 17, 1962, p. 367-380.

(*Institut Français de Recherches fruitières, I. F. A. C.,
6, rue du Général-Clergerie, Paris, 16e*
et *Station Centrale de Physiologie végétale, C. N. R. A., Versailles.*)

EMBRYOLOGIE. — *Étude comparative du développement des ébauches des membres de l'embryon d'Orvet* (Anguis fragilis *L.*) *et de l'embryon de Lézard vert* (Lacerta viridis *L.*). Note (*) de M. **Albert Raynaud** et Mme **Jeanne Raynaud** [1], présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les ébauches des membres qui se constituent chez l'embryon d'Orvet (*Anguis fragilis*) n'ont qu'une existence temporaire; elles ne tardent pas à régresser et elles ont totalement disparu chez les embryons pesant de 100 à 110 mg [(2), (3)]; l'étude histologique du développement de ces ébauches a mis en évidence quelques-uns des processus intervenant dans l'arrêt de leur développement [(4), (5)]. Nous avons pensé qu'une étude comparative du développement de l'ébauche rudimentaire du membre de l'Orvet et de l'ébauche du membre normal du Lézard vert permettrait de saisir à quel stade se placent les divergences morphologiques dans leur histogenèse et peut-être de déceler des différences dans la teneur en certaines substances intervenant dans la morphogenèse des deux ébauches. Ce sont les premiers résultats obtenus dans ces recherches qui sont rapportés ici.

1. *Principales étapes du développement des ébauches des membres de l'Orvet et du Lézard vert.* — Chez l'embryon d'Orvet l'ébauche d'un membre se constitue, comme chez les autres espèces, à partir d'une prolifération du feuillet mésodermique somatopleural, aux extrémités de la crête de Wolff, et de l'épiblaste qui recouvre le massif cellulaire ainsi formé (5); des diverticules des myotomes essaiment des cellules dans les ébauches des membres antérieurs. Les mêmes processus entrent en jeu chez l'embryon de Lézard vert. Cependant si l'on compare ces jeunes ébauches à un stade correspondant du développement des embryons des deux espèces (6) on constate que les ébauches des membres de l'embryon du Lézard vert

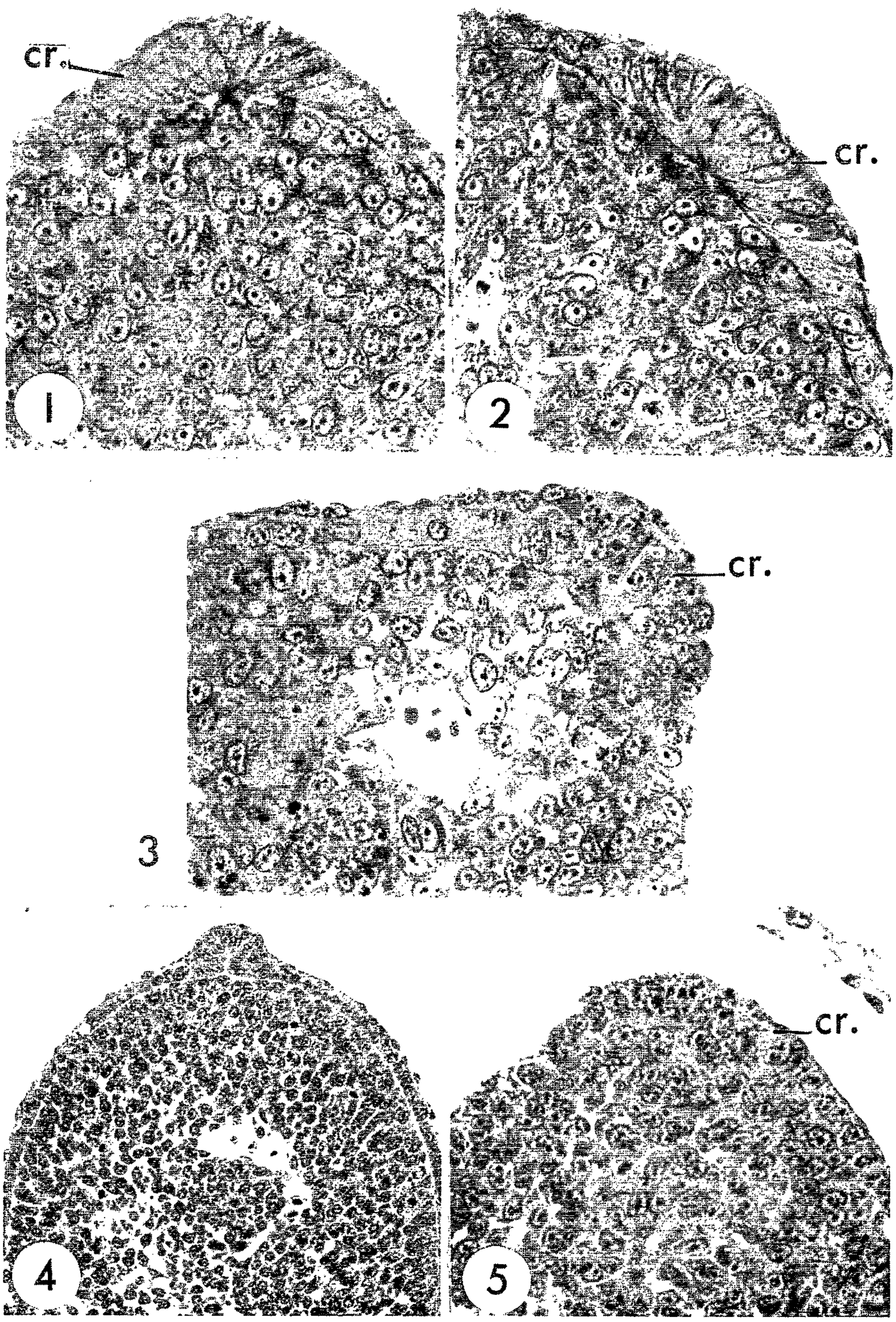
EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 et 2. — Mise en évidence des ribonucléines (apparaissant ici en noir) dans les cellules mésodermiques sous-jacentes à la crête apicale (cr.) d'une ébauche de membre d'un embryon de Lézard vert, de 4 mm de longueur (coloration : pyronine-vert de méthyle) (G × 584).

Fig. 3. — Coupe histologique de la partie apicale de l'ébauche d'un membre d'un embryon d'Orvet de 7 mm de longueur montrant l'absence des ribonucléines dans les cellules mésodermiques sous-jacentes à la crête apicale (cr.) (coloration : pyronine-vert de méthyle) (G × 584).

Fig. 4. — Coupe histologique de l'ébauche d'un membre antérieur d'un embryon de Lézard vert au stade de la formation du pli épiblastique apical (G × 248).

Fig. 5. — Coupe histologique de l'ébauche d'un membre antérieur d'un embryon d'Orvet de 5,5 mm de longueur, montrant la dégénérescence et l'atrophie de la crête épiblastique apicale (cr.) (G × 488).


cr.
1
cr.
2
cr.
3
4
cr.
5

sont déjà plus massives que celles de l'embryon d'Orvet. D'autre part, déjà à ce stade et au stade suivant, l'épiblaste s'épaissit et devient plus élevé à la surface de l'ébauche du membre, particulièrement au sommet de l'ébauche; mais tandis que chez l'embryon de Lézard vert la face interne du feuillet épiblastique présente une surface régulièrement courbe, chez l'embryon d'Orvet cette face inférieure forme des ondulations et en coupe montre des épaississements convexes vers l'intérieur, s'enfonçant dans le mésenchyme sous-jacent. Dès la fin de cette période et au stade suivant, la crête épiblastique ébauchée commence à dégénérer sur les ébauches des membres antérieurs de l'embryon d'Orvet [7]; ses cellules présentent d'innombrables pycnoses et elle s'aplatit progressivement (*fig.* 5); malgré cette destruction l'ébauche du membre de l'Orvet continue à croître, les cellules mésodermiques se multiplient et l'ébauche prend une forme conique; le maximum de développement de l'ébauche du membre antérieur (0,20 à 0,25 mm de longueur) est atteint chez les embryons pesant environ 25 mg (chez lesquels l'allantoïde mesure de 2 à 3 mm de longueur et le bourgeon maxillaire supérieur atteint le bord antérieur de l'œil).

Aux stades correspondants, chez les embryons de Lézard vert, l'ébauche du membre continue à croître régulièrement et beaucoup plus rapidement que celle de l'embryon d'Orvet; en même temps l'épiblaste surélevé de la crête apicale forme un pli convexe vers l'extérieur (*fig.* 4) identique à celui que Peter [8] a bien décrit chez *Lacerta agilis*; ce pli est bien constitué chez les embryons de Lézard vert de 4 mm de longueur (distance courbure cervicale-courbure caudale) chez lesquels le bourgeon maxillaire supérieur arrive à hauteur de la partie médiane de l'œil; la différence entre les ébauches des membres des deux espèces est alors très accentuée (*fig.* 4 et 5). A partir de ce stade, l'ébauche du membre de l'embryon d'Orvet cesse de croître et entre en régression; celle de l'embryon de Lézard vert continue à s'allonger.

2. *Coloration des coupes par le mélange pyronine-vert de méthyle.* — Chez l'embryon de *Lacerta viridis*, les cellules mésodermiques condensées à la périphérie de l'ébauche du membre présentent une basophilie particulière et se teintent en rose par la pyronine. Chez les embryons de 4,5 mm de longueur (distance courbure cervicale-courbure caudale) la crête épiblastique commence à se soulever au sommet des ébauches des membres pour former un pli; au-dessous d'elle existent des lacunes; après coloration des sections par la pyronine-vert de méthyle, les cellules mésodermiques périphériques se teintent en rose vif; cette coloration est accentuée dans les cellules situées au-dessous de l'ectoderme apical; il y a là accumulation particulière de ribonucléines dans le cytoplasme de ces cellules (*fig.* 1 et 2); les cellules de la cape apicale contiennent également des ribonucléines. Ces observations confirment celles de Milaire [9] effectuées chez d'autres espèces de Reptiles.

Des coupes d'ébauches de membres d'embryons d'Orvet à divers stades de leur développement ont été également traitées par le mélange pyronine-vert de méthyle (comme dans le cas précédent, les embryons avaient été fixés dans le mélange de Carnoy ou de Zenker-formol-acide acétique); après cette coloration on constate que les cellules mésodermiques présentent à la périphérie de l'ébauche du membre une certaine affinité pour la pyronine, leur cytoplasme se teinte en rose assez foncé; au stade correspondant à celui auquel se produit chez l'embryon de Lézard une accumulation de ribonucléines sous la cape apicale, on ne trouve rien de comparable chez l'embryon d'Orvet : lorsque, chez ce dernier, les cellules épiblastiques apicales sont devenues hautes, ébauchant une crête apicale, ou lorsque cette crête commence à régresser, les cellules mésodermiques situées au-dessous d'elle ne présentent qu'une faible teneur en ribonucléines (*fig.* 3); il y a là une différence importante dans la teneur en ce constituant, au cours de la morphogenèse des membres, chez ces deux espèces.

3. *Traitement des coupes par la réaction acide periodique-Schiff* (PAS). — Comme l'a déjà constaté Milaire [9] chez les embryons de diverses espèces de Chéloniens et de Lacertiens, la teneur en substances PAS positives des ébauches des membres présente d'assez larges fluctuations; certaines tiennent sans doute à la pénétration variable de l'agent fixateur; d'autres semblent liées à des différences spécifiques.

Au cours de notre étude, nous avons également rencontré des variations dans la présence et l'importance des substances présentant une réaction PAS positive chez les embryons des deux espèces étudiées.

Chez l'embryon de *Lacerta viridis* du matériel PAS positif existe le long de la membrane basale de la crête ectodermique épaissie, aux premiers stades de la formation de l'ébauche des membres (embryons chez lesquels le bourgeon maxillaire supérieur arrive au niveau du bord postérieur de l'œil); chez les embryons plus âgés chez lesquels la crête du sommet des extrémités est bien visible et commence à former un pli apical il existe du matériel PAS positif le long de la membrane basale de cette crête et dans le cytoplasme des cellules formant le pli apical; nous n'avons pas trouvé de matériel PAS positif dans les cellules mésodermiques périphériques de l'ébauche du membre.

Chez les embryons d'Orvet, au cours de la première phase de l'édification des ébauches des membres, le matériel PAS positif fait défaut dans l'ectoderme et dans les cellules mésodermiques sous-jacentes; on n'en trouve que des traces dans la membrane basale; aux stades plus avancés, auxquels la crête apicale commence à entrer en dégénérescence (membres postérieurs : embryons pesant de 38 à 40 mg, dont l'allantoïde mesure de 3 à 6 mm de longueur), du matériel PAS positif assez abondant apparaît dans la crête apicale et sa membrane basale est teintée en rouge

vif. Ici non plus, on n'a pas trouvé de matériel PAS positif dans les cellules mésodermiques de l'ébauche du membre.

En résumé, les ébauches des membres de l'embryon d'Orvet présentent d'abord une phase de croissance puis régressent; dès le début, elles sont de taille réduite par rapport à celles de l'embryon de Lézard vert et elles croissent moins rapidement; leur épiblaste forme d'abord des épaississements vers l'intérieur, puis ébauche une crête apicale qui dégénère précocement. Autant que permettent d'en juger les réactions cytochimiques, l'ébauche du membre de l'embryon d'Orvet est moins riche en ribonucléines que celle de l'embryon de Lézard vert; et surtout, il ne se produit pas d'accumulation de ces substances sous l'ectoderme apical chez l'embryon d'Orvet; une corrélation existe probablement entre la faible teneur en ribonucléines de ces cellules mésodermiques, et la dégénérescence précoce de la crête épiblastique qui s'ébauche au sommet de l'ébauche du membre de l'embryon d'Orvet.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) Avec l'assistance technique de Mlles J. Defoort et M. C. Roberge.

(2) G. BORN, *Zool. Anz.*, 6, 1883, p. 537-539.

(3) A. RAYNAUD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3449.

(4) A. RAYNAUD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4505.

(5) A. RAYNAUD, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 1963, séance du 11 juin.

(6) A ce stade, le bourgeon maxillaire supérieur arrive au niveau du bord postérieur de l'œil; ce dernier n'est pas encore pigmenté, le creux olfactif est large, le cristallin présente une lumière en forme de fente; l'arc hyoïdien et les deux arcs branchiaux suivants sont bien formés et visibles extérieurement. Les embryons d'Orvet de ce stade mesurent 4 à 5 mm de longueur (distance courbure cervicale-courbure caudale et le bourgeon allantoïdien mesure 0,5 mm); au stade suivant dans notre série d'embryons, l'extrémité du bourgeon maxillaire supérieur arrive à hauteur de la partie médiane de l'œil (les embryons d'Orvet de ce stade mesurent de 5 à 6 mm de longueur et leur allantoïde atteint de 1,5 à 2 mm de longueur).

(7) Cette dégénérescence est très marquée chez les embryons d'Orvet au stade auquel l'allantoïde mesure 2 à 3 mm de longueur. La même destruction de la crête apicale se produit sur l'ébauche du membre postérieur à un stade un peu plus tardif (5).

(8) K. PETER, *Arch. mikr. Anat.*, 61, 1903, p. 509-536.

(9) J. MILAIRE, *Arch. Biol.*, 68, 1957, p. 429-512.

(*Institut Pasteur, Service d'Embryologie expérimentale, Sannois, Seine-et-Oise.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Différenciation sexuelle d'individus haploïdes du Triton* Pleurodeles waltlii *Michah. mis en parabiose. Effets de compétition dans les associations* ♀ 2 *n* : ♂ *n*. Note (*) de M. **Louis Gallien**, présentée par M. Robert Courrier.

Le choc thermique des œufs chez le Pleurodèle entraîne la formation d'un petit nombre de germes haploïdes. Ceux-ci sont des androhaploïdes. Mis en parabiose avec des individus diploïdes, ils effectuent leur différenciation sexuelle. L'examen des combinaisons ♂ 2*n* : ♂ *n* montre que la gonade mâle haploïde a une différenciation de type testiculaire, mais très souvent déficiente. C'est un des aspects du syndrome de l'haploïdie. Dans les combinaisons ♀ 2*n* : ♂ *n*, il existe une interaction réciproque entre les deux parabiontes pouvant aller jusqu'à une prévalence de l'effet féminisant.

Les expériences de parabiose réalisées chez les Amphibiens Urodèles montrent d'une manière constante que dans une association *hétérosexuée, homospécifique*, d'individus diploïdes : ♀ 2 *n* : ♂ 2 *n*, c'est le mâle qui exerce l'effet prévalent au cours de la différenciation sexuelle des gonades. La différenciation femelle est inhibée, elle aboutit à la formation de gonades intersexuées de type mâle plus ou moins dominant (rev. *in* Witschi, 1939) [1]. Ce type réactionnel est également celui présenté dans le *free martin* des Bovidés.

Chez les Urodèles, il est possible de réaliser une association *hétérosexuée, hétérospécifique*, d'individus diploïdes, ♀ 2 *n* : ♂ 2 *n* (*Ambystoma tigrinum, A. maculatum, A. jeffersonianum*). Il arrive dans ce cas que si la femelle appartient à une espèce de grande taille, à différenciation sexuelle rapide, l'ovaire peut féminiser le testicule (Burns, 1935; Witschi, 1937) [[2], [3]].

La compétition entre effets gynogènes et androgènes lors de la différenciation sexuelle des gonades peut être abordée par une autre voie, qui a l'intérêt de réaliser une combinaison *hétérosexuée, homospécifique*, mais dont le degré de ploïdie des parabiontes diffère. La méthode consiste à mettre en parabiose, par exemple, deux individus de la même espèce, l'un *diploïde*, l'autre *haploïde*. C'est ce que nous avons réalisé sur le Triton *Pleurodeles waltlii*.

Chez le Pleurodèle, le mâle est homogamétique (ZZ ♂ : ZW ♀), le caryotype diploïde compte 24 chromosomes. On peut en soumettant dès la ponte, l'œuf activé par le spermatozoïde à un choc thermique (température de + 2° pendant 20 h) obtenir un petit pourcentage d'individus haploïdes (*n* : 12 chromosomes). Ces individus sont pratiquement tous létaux et meurent peu après l'éclosion. Ils présentent le *syndrome de l'haploïdie*, caractérisé par une taille réduite, des torsions du corps, de la microcéphalie, de la microphtalmie, des ascites, de l'œdème (Gallien, 1959) [4].

De tels individus, s'ils sont mis en parabiose avec un partenaire diploïde, peuvent cependant vivre bien au-delà de la métamorphose et atteindre

l'âge de deux et trois ans (Gallien, 1957) [5]. Ils deviennent adultes, la gonade mâle amorce se spermatogenèse, celle-ci avortant finalement au moment de la méiose, lors du passage spermatocyte I/spermatocyte II (Gallien et Beetschen, 1960) [6]. En effet des bivalents ne peuvent se constituer.

Dans ces conditions, nous avons élevé 13 combinaisons parabiotiques : individu 2 *n* (24 chromosomes) : individu *n* (12 chromosomes). Les animaux ont été sacrifiés entre l'âge de 26 à 32 mois. A l'examen le sexe des gonades des couples parabiotiques se présente ainsi :

Combinaisons : ♂ 2 *n* : ♂ *n* :

A. Six cas : Individu (2 *n*) mâle : Individu (*n*) mâle. Les testicules diploïdes sont sexuellement mûrs. Les gonades de l'haploïde sont développées à des degrés divers. Dans le meilleur cas, les gonades ont la structure adulte, leur spermatogenèse est abortive. Dans cinq cas, les testicules sont petits, mais toujours clairement identifiables. Parfois l'une des gonades est réduite à un mince cordon stérile.

B. Un cas : Individu (2 *n*) mâle : Individu (*n*) stérile. Le diploïde possède deux testicules mûrs et montre une callosité. Les gonades haploïdes sont représentées par deux cordons totalement stériles dont le sexe ne peut être identifié. Cet haploïde est peut être un mâle du type précédent (A), où d'un côté la gonade est représentée par un cordon gonadal stérile. Cependant ce cas doit être réservé faute d'une identification sûre.

Combinaisons ♀ 2 *n* : ♂ *n*. — Celles-ci se classent selon quatre types réactionnels.

C. Deux cas : Individu femelle (2 *n*) : Individu (*n*) mâle.

La dominance du mâle haploïde est totale. Pour l'un des couples, l'haploïde possède un gros testicule à spermatogenèse abortive. Pour l'autre, deux petits testicules sont présents. Le partenaire diploïde présente des gonades réduites à un mince cordon quasi stérile, mais où la structure ovarienne (cortex, poches ovariennes) peut être incontestablement identifiée.

D. Un cas : Une interaction réciproque, complexe, entre les deux partenaires est observée.

Couple 57/1-1 : Autopsie à l'age de 32 mois. Le parabionte diploïde est une femelle présentant deux ovaires profondément involués. A droite, il reste deux ovocytes ayant effectué leur vitellogenèse, ayant donc en un premier temps atteint leur maturité, puis devenus atrétiques secondairement. A gauche quelques jeunes ovocytes sont présents. L'évolution ovarienne est bloquée. L'individu haploïde montre deux gros testicules à structure adulte, en spermatogenèse abortive.

Cette situation semble devoir s'interpréter ainsi : en un premier temps, le développement ovarien du diploïde à été prévalent, puis les testicules de l'haploïde à développement retardé ont finalement dominé et induit

une profonde régression et un arrêt du développement des ovaires du diploïde, sans atteindre le degré d'inhibition du type (C).

E. Deux cas : Individu ($2n$) femelle : Individu (n) mâle.

Il y a une coexistence des deux sexes avec un état de développement avancé et comparable des gonades. Le diploïde possède des ovaires à ovocytes pigmentés qui ont atteint leur maturié. L'haploïde présente deux testicules de type adulte, mais à spermatogenèse abortive.

F. Un cas (60/37-21) : Autopsie à 26 mois. Il existe une interaction réciproque entre les deux partenaires, mais avec prévalence du parabionte diploïde ($2n$) femelle, qui a entraîné un virage, dans le sens ovarien, de la gonade de l'individu haploïde.

L'individu diploïde présente à gauche un ovaire bien développé, mais demeuré en un état juvénile. Les ovocytes ne sont pas pigmentés. A droite, un cordon mince représente le second ovaire.

L'individu haploïde possède à gauche un cordon génital stérile, à droite une mince bandelette de type ovarien avec rares ovocytes, très jeunes, et cavités ovariennes. Il est probable que cet haploïde était un mâle génétique qui en un premier temps a freiné le développement ovarien du diploïde. Puis celui-ci, qui garde trace de cette inhibition ménagée, a fini par devenir prévalent et a induit alors, en un second temps, la féminisation des gonades de l'haploïde. C'est le seul des treize cas où une gonade femelle, très juvénile et aberrante d'ailleurs est observée chez un haploïde.

Au total et pour les 12 cas dont l'identification des sexes est sûre, on constate :

— que tous les individus haploïdes étaient des mâles génétiques, y compris l'individu 60/37-21, dont le sexe a été viré dans le sens femelle. Ceci signifie que l'haploïdie obtenue par choc thermique est une androhaploïdie. Le traitement détruit le pronucleus femelle. Le noyau actif restant est celui correspondant à la tête du spermatozoïde. Le sexe mâle étant homozygote (ZZ), la constitution génétique de l'œuf haploïde est celle d'un mâle;

— que lorsqu'un couple réalise la combinaison ♂ $2n$: ♂ n, soit six des cas, les testicules de l'haploïde se développent généralement mal, mais la nature testiculaire est évidente. Cette situation est une des manifestations du syndrôme de l'haploïdie au niveau des gonades;

— que dans les combinaisons : ♀ $2n$: ♂ n, soit six cas, la compétition entre le sexe femelle et mâle aboutit à des résultats variables. Du fait que le mâle par sa nature haploïde se développe mal et lentement, selon des degrés divers, comme l'indiquent les observations du groupe (A), les ovaires du parabionte diploïde peuvent :

— être inhibés (groupe C). Nous sommes dans la situation générale observable dans une combinaison diploïde ♀ $2n$: ♂ $2n$. Le type D correspond à une phase moins poussée du phénomène;

— évoluer normalement, sans traduire un effet masculinisant des testicules haploïdes. Ceux-ci se développent de leur côté normalement;

— manifester les traces d'une compétition au cours de la différenciation sexuelle entre effets gynogènes et androgènes. A la limite, l'ébauche testiculaire haploïde peut subir un virage dans le sens de la féminisation (individu 60/37-21). Celle-ci reste discrète.

En utilisant des germes haploïdes mâles dont la différenciation sexuelle, en raison même de cet état est déficiente, il est possible de mettre en évidence une action *gynogène* exercée par l'ovaire sur le testicule. Ce résultat est l'inverse de l'effet obtenu lorsque dans un couple parabiotique homospécifique diploïde, on associe un mâle et une femelle génétique. Ainsi se trouve démontrée la capacité du tissu ovarien d'induire un effet *free-martin* dans le sens de la féminisation, chez un parabionte mâle.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) E. WITSCHI, *in* ALLEN, *Sex and internal secretion*, chap. IV, Baillière, Tindall et Cox, Londres, 1939, p. 144-226.
(2) R. K. BURNS, *Anat. Rec.*, 63, 1935, p. 101-129.
(3) E. WITSCHI, *J. Exp. Zool.*, 75, 1937, p. 313-373.
(4) L. GALLIEN, *J. Emb. Exp. Morph.*, 7, 1959, p. 380-393.
(5) L. GALLIEN, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1085-1087.
(6) L. GALLIEN et J. C. BEETSCHEN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1655.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences de Paris.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Autodifférenciation de cartilage à partir de mésenchyme somitique cultivé* in vitro. Note (*) de M. **Georges Strudel**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'autodifférenciation de cartilage à partir de mésenchyme somitique cultivé *in vitro* est favorisée par l'explantation de somites céphaliques et troncaux en files continues.

Dans des travaux antérieurs (G. Strudel, 1962, 1963) (1) nous avons montré que la chronologie de l'autodifférenciation du cartilage vertébral à partir de mésenchyme somitique de l'embryon de Poulet cultivé *in vitro*, dépend de deux facteurs essentiels. D'une part, la chondrogenèse est fonction du stade de l'embryon donneur et du niveau auquel les somites sont prélevés et, d'autre part, elle dépend de la composition du milieu nutritif et de la méthode de culture.

Ainsi sur le milieu standard de notre laboratoire (Ét. Wolff et K. Haffen, 1952) (2) et sur le milieu enrichi (contenant du jus d'embryon pur), le mésenchyme somitique ne s'autodifférencie en cartilage que s'il est prélevé sur des embryons se trouvant au minimum au stade de 27 paires de somites (stade 16 de Hamburger et Hamilton). Par contre, lorsque le mésenchyme somitique est cultivé sur le milieu enrichi et qu'il est entouré par un fragment de membrane vitelline (Ét. Wolff, 1960) (3), l'autodifférenciation cartilagineuse débute dans du mésenchyme prélevé sur des embryons de 17 paires de somites (stades 12 à 13 de Hamburger et Hamilton). Nous avons également observé que, quelles que soient la composition du milieu nutritif et la méthode de culture, seul le mésenchyme des somites les plus âgés d'un embryon donné s'autodifférencie en cartilage tandis que celui des somites les plus jeunes reste indifférencié. Ce dernier résultat semble indiquer que la chondrogenèse ne se trouve pas au même stade aux différents niveaux d'un même embryon. Ces résultats ont été obtenus par la culture *in vitro* d'explants de mésenchyme somitique ne comportant jamais les somites 1 à 4. Le mésenchyme de ces somites, appelés somites céphaliques (*fig.* A) ne participe pas à l'édification des vertèbres, mais contribue à la morphogenèse céphalique. Nos explants n'étaient constitués que des somites postérieurs au 4e somite que nous appellerons somites troncaux (*fig.* B).

Il nous a paru intéressant de connaître la destinée du mésenchyme d'explants constitués de somites céphaliques cultivés séparément ou associés, en files continues, avec les somites troncaux.

Résultats. — 1° *Culture* in vitro *de somites céphaliques.* — Les explants sont formés d'une double file des somites 1 à 4 prélevés sur des embryons de 10 à 30 paires de somites. Les explants sont cultivés sur les milieux

standard et enrichi. Une série d'explants, cultivés sur le milieu enrichi, étaient entourés d'un fragment de la membrane vitelline.

a. Aucun des explants cultivés sur les milieux standard et enrichi, prélevés sur des embryons se trouvant à des stades antérieurs à celui de 27 paires de somites (stades 16 à 17 de Hamburger et Hamilton) ne présente de formation cartilagineuse. Par contre, les explants de somites céphaliques prélevés sur des embryons comprenant 27 paires de somites et plus, s'autodifférencient en cartilage dans 84 % des cas (72 sur 85).

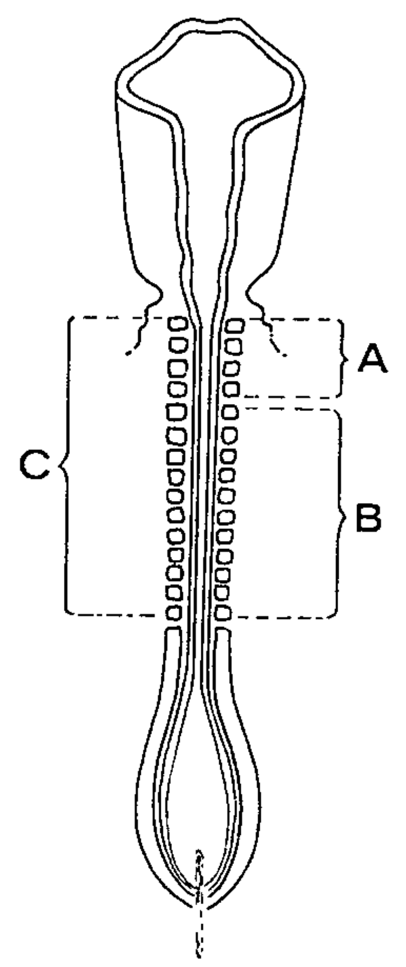


Schéma d'un embryon de Poulet de 15 paires de somites.
A, somites céphaliques; B, somites troncaux; C, somites céphaliques et troncaux.

b. Lorsque les explants de somites céphaliques sont cultivés sur le milieu enrichi et sont entourés de la membrane vitelline, la chondrogenèse débute dans des explants prélevés sur des embryons de 20 paires de somites (stade 14 de Hamburger et Hamilton) dans 65,8 % des cas (27 sur 41). Les explants de somites céphaliques prélevés sur des embryons à des stades antérieurs à 20 paires de somites restent indifférenciés.

2° *Culture d'explants comprenant des files continues de somites céphaliques et troncaux.* — *a.* Cultivés sur le milieu standard, les explants constitués par la totalité des somites d'un embryon (*fig.* C), commencent à subir la chondrogenèse lorsqu'ils sont prélevés sur des embryons de 17 paires de somites (stades 12 à 13 de Hamburger et Hamilton). Ce résultat a été obtenu dans 36 % des cas (24 sur 65).

b. Si le même type d'explant est cultivé sur le milieu enrichi et entouré d'un fragment de la membrane vitelline, la chondrogenèse s'opère déjà dans des explants prélevés sur des embryons de 11 paires de somites dans 37 % des cas (11 cas sur 34).

Ces résultats montrent que des explants constitués d'une file continue de somites céphaliques et troncaux se différencient en cartilage beaucoup plus tôt que les somites céphaliques ou troncaux cultivés séparément. Comment peut-on expliquer ces résultats ? Sont-ils dus à un effet de masse des tissus cultivés ? Pour le savoir nous avons fait les expériences suivantes :

c. Culture d'associations des somites céphaliques de plusieurs embryons (3 à 6) se trouvant au même stade. Dans 19 cas les somites étaient prélevés sur des embryons dont le stade était plus jeune que 27 paires de somites. Le mésenchyme de ces somites ne s'est pas différencié en cartilage. Par contre, le mésenchyme des associations de somites céphaliques prélevés sur des embryons d'un stade égal ou postérieur à 27 paires de somites s'est différencié en cartilage dans 7 cas sur 10.

d. Culture d'associations de la totalité des somites de plusieurs (2 à 4) jeunes embryons (par exemple embryon de 6 somites + embryon de 7 somites). Dans aucun cas du cartilage n'est apparu dans ces explants.

e. Des somites céphaliques d'embryons plus jeunes que 27 paires de somites sont associés à des somites troncaux prélevés sur d'autres embryons du même stade. Ils ont donné des différenciations cartilagineuses dans 3 cas seulement sur 41. Il convient de remarquer que, dans cette série, la continuité entre somites céphaliques et troncaux est interrompue au moment du prélèvement et de l'explantation.

Les résultats de ces cinq séries expérimentales montrent que l'effet de masse des tissus cultivés ne peut être invoqué pour expliquer la chondrogenèse précoce des explants constitués de files continues de somites céphaliques et troncaux. Faut-il alors attribuer à la continuité de la file des somites ces propriétés chondrogènes spéciales ? Les expériences suivantes semblent l'indiquer. Des files continues de somites céphaliques et troncaux sont prélevés sur des embryons de 17 à 19 paires de somites. Les files de somites sont sectionnées au niveau du sillon intersomitique séparant le 4e du 5e somite et les deux tronçons, espacés l'un de l'autre, sont cultivés sur le milieu enrichi.

Après quelques heures de culture les tronçons tendent à se ressouder. Des formations cartilagineuses se sont différenciées dans 2 cas seulement sur 28 et, dans ces deux explants, les tronçons étaient ressoudés.

Ces résultats parlent en faveur de l'influence de la continuité des somites céphaliques et troncaux sur la chondrogenèse du mésenchyme somitique en culture *in vitro.*

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) G. STRUDEL, *Developmen. Biol.*, 4, 1962, p. 67-86.

(2) G. STRUDEL, *J. Embryol. exp. Morph.*, 11, 1963, p. 399-412.

(3) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396.

(4) ÉT. WOLFF, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3881.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France, du C. N. R. S. et de l'École Pratique des Hautes Études.)

BIOCHIMIE. — *Contribution à l'étude des ribonucléoprotéines de tissus normaux et néoplasiques*. Note (*) de M. **Giovanni A. Meloni**, Mme **Nicole Genty** et M. **Roger Vendrely**, présentée par M. Robert Courrier.

L'analyse comparée des protéines des ribosomes et des membranes ergastoplasmiques fait apparaître une plus grande proportion d'acides aminés basiques : arginine et lysine et une proportion plus faible d'acides aminés acides : acide aspartique et acide glutamique dans les ribosomes.

La nature exacte de la protéine liée au RNA dans les ribosomes des cellules animales a été abordée par divers auteurs [(1), (2), (3)]. Les travaux de certains d'entre eux permettent de penser que cette protéine pourrait être, du moins en partie, de type histone. Butler et coll. (1) Cohn. et coll. (2) ont en effet extrait à partir de ribosomes de foie de rat une protéine basique comparable à une histone. Nous avons voulu aborder le problème par une méthode différente en analysant comparativement les protéines des microsomes entiers et de leurs éléments constitutifs : ribosomes, séparés après dissolution des membranes dans du désoxycholate et membranes ergastoplasmiques. Ce travail a porté sur des foies de rats et de souris et sur des hépatomes de rat.

Les foies ont été prélevés après perfusion des animaux; les subfractions cellulaires ont été obtenues en appliquant une modification de la technique de Kirsch, Siekevitz et Palade (4) dont les points essentiels sont exposés dans la figure 1. Il faut noter que toutes les fractions ont été débarrassées de leur acidosoluble par un traitement à l'acide trichloracétique froid, puis soigneusement délipidées avant d'être analysées, pour les acides nucléiques par la méthode de Schneider (6), pour les acides aminés par le procédé de Spackman, Stein et Moore (7).

Résultats. — Nous avons isolé en particulier la fraction M répondant aux microsomes entiers (membranes + ribosomes), la fraction R correspondant aux ribosomes et la fraction SR répondant aux membranes des microsomes.

Le tableau I montre un bilan de l'azote, du phosphore et du RNA dans les différentes fractions M, R et SR préparées à partir du foie de rat et de souris. On peut constater que la majeure partie du RNA est contenue dans la fraction ribosomale (71 à 81 %), la fraction vésiculaire n'en contenant qu'une proportion négligeable. L'action du désoxycholate (DOC) entraîne une certaine perte de RNA (15 à 20 %) comme l'avait noté Palade (5); la perte en protéines est moins importante et l'on peut admettre que les protéines que nous analysons représentent pratiquement la totalité des protéines des ribosomes et des membranes des microsomes.

L'étude comparée de la composition en acides aminés des protéines des microsomes (M) et de leurs sous-fractions, ribosomes (R) et parties solubles

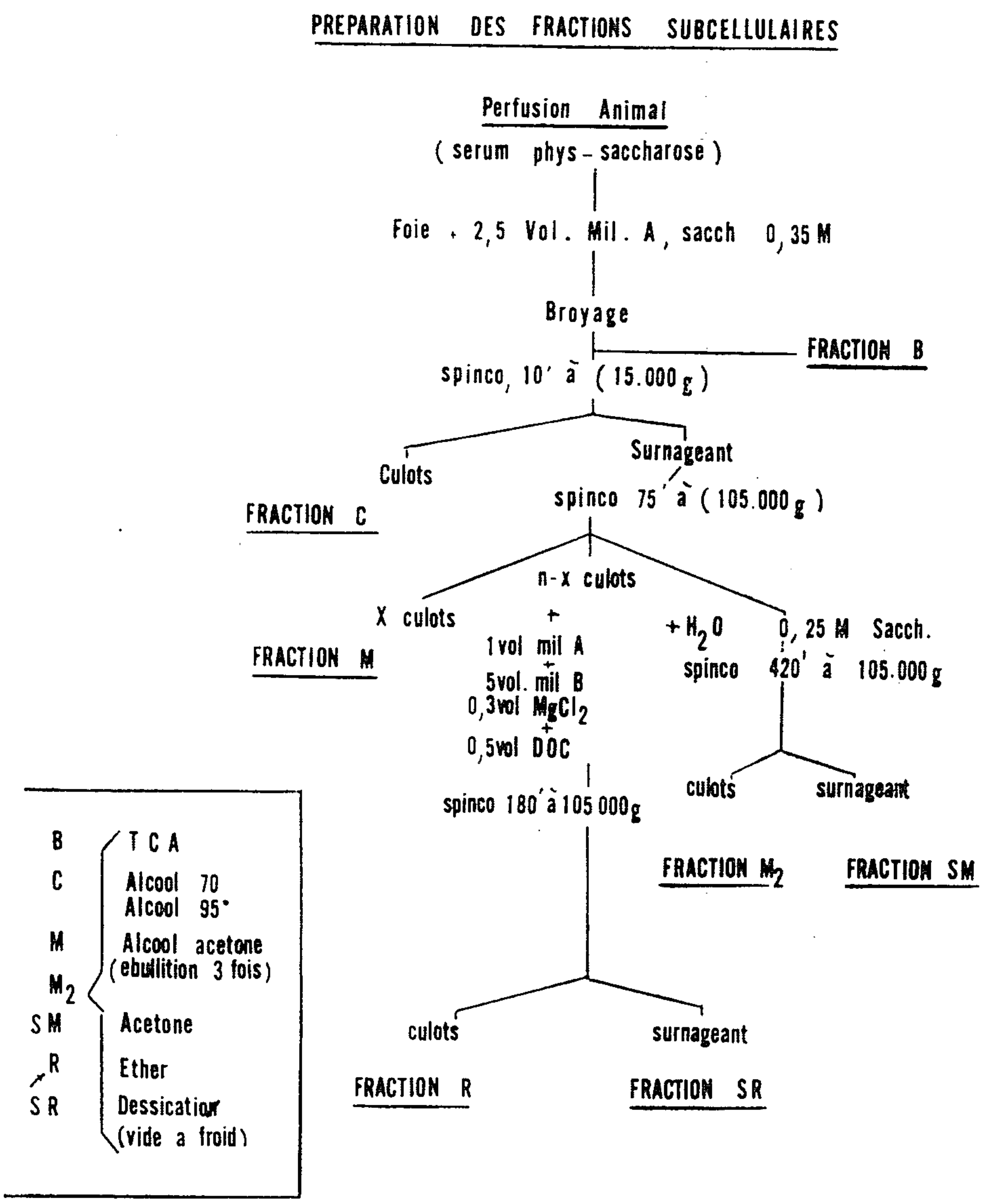


Fig. 1.

FRACTIONNEMENT DES MICROSOMES (DOC).

TABLEAU I.

		M (mg).	R (mg).	SR (mg).	R + SR (% de M).
Souris (foie).	Poids sec	1000	329	660	98,8
	N	157	53,6	93,5	93,6
	P	15,7	12,8	2,0	94,2
	RNA	146,0	104,6	12,7	80,3
Rat (foie).	Poids sec	1000	324,0	508,8	83,2
	N	148	48,6	70,6	80,5
	P	14,8	10,2	0,4	71,6
	RNA	110,0	89,8	4,6	85,8

FRACTIONNEMENT DES MICROSOMES (DOC) (*suite*).

TABLEAU II.

	mg/100 g de protéine.				
	SR.	M.	R_1.	R_2.	R hépatome.
Acide aspartique	9,29	8,77	8,40	7,58	7,84
Acide glutamique	13,30	12,20	11,60	11,01	11,08
Alanine	4,23	4,58	4,68	5,42	4,77
Valine	5,93	6,30	5,90	5,80	5,76
Leucine	9,44	8,77	9,65	8,17	8,06
Isoleucine	4,97	4,52	4,69	4,64	4,44
Sérine	4,18	4,04	4,42	4,51	3,96
Thréonine	4,76	4,46	4,65	4,37	4,24
Glycine (*)	–	–	–	–	–
Tyrosine	3,86	4,07	4,35	3,82	2,81
Phénylalanine	5,77	4,29	4,73	5,38	5,24
Lysine	6,65	8,00	8,10	8,10	8,20
Arginine	5,37	6,31	7,22	7,80	7,70

(*) La teneur en glycine n'a pas été retenue, l'hydrolyse ayant été réalisée en présence de l'acide ribonucléique.

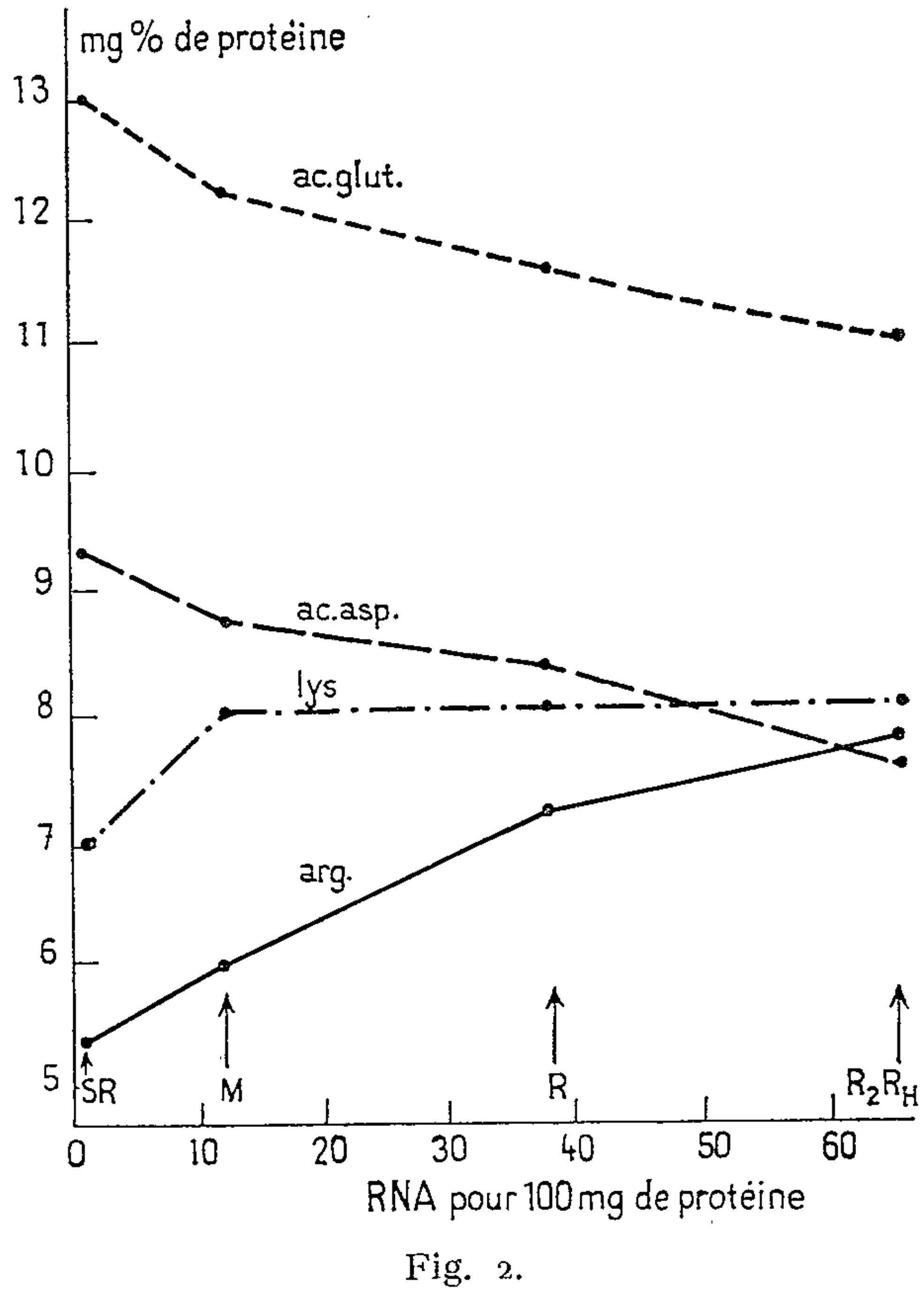


Fig. 2.

dans le désoxycholate (SR) permet de mettre en évidence certaines différences entre ces fractions, différences d'autant plus nettes que la fraction des ribosomes est mieux débarrassée des membranes. On apprécie cette

purification des ribosomes par leur teneur plus ou moins élevée en RNA, les ribosomes les plus riches en RNA étant les mieux purifiés. C'est ainsi que la préparation R_I n'avait que 27 % du RNA, la préparation R_2 purifiée par gradient de densité en solution tamponnée de saccharose, 40 %. La purification des ribosomes est plus facile dans le cas d'hépatomes car les cellules tumorales ont peu de membranes ergastoplasmiques et beaucoup de ribosomes libres, la fraction R_{II} de ribosomes d'hépatome était à 40 % du RNA.

Le tableau II et le graphique (*fig.* 2) montrent que la protéine des ribosomes est plus riche en acides aminés basiques, arginine et lysine que celle de la fraction soluble dans le désoxycholate. Par contre, les teneurs en acides aminés acides, acide aspartique et glutamique, sont nettement inférieures dans les ribosomes par rapport aux membranes. Ces résultats suggèrent la présence dans les ribosomes d'une protéine plus riche en acides aminés basiques que celle des membranes leur servant de support, ce qui serait en accord avec les résultats de Crampton, Butler et leurs collaborateurs.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) J. A. V. Butler, P. Cohn et P. Simson, *Biochem. Biophys. Acta*, 38, 1960, p. 386-388.

(2) P. Cohn et P. Simson, *Biochem. J.*, 88, 1963, p. 206-212.

(3) C. F. Crampton et M. L. Peterman, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 2642-2644.

(4) J. P. Kirsch, P. Siekevitz et G. E. Palade, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 1419-1424.

(5) G. E. Palade, *Microsomes and ribonucleoprotein particles*, in R. B. Roberts, *Microsomal Particles and Protein synthesis*, Pergamon Press, 1958.

(6) W. S. Schneider, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 293-303.

(7) D. H. Spackman, W. C. Stein et S. Moore, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1190-1206.

(*Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif.*)

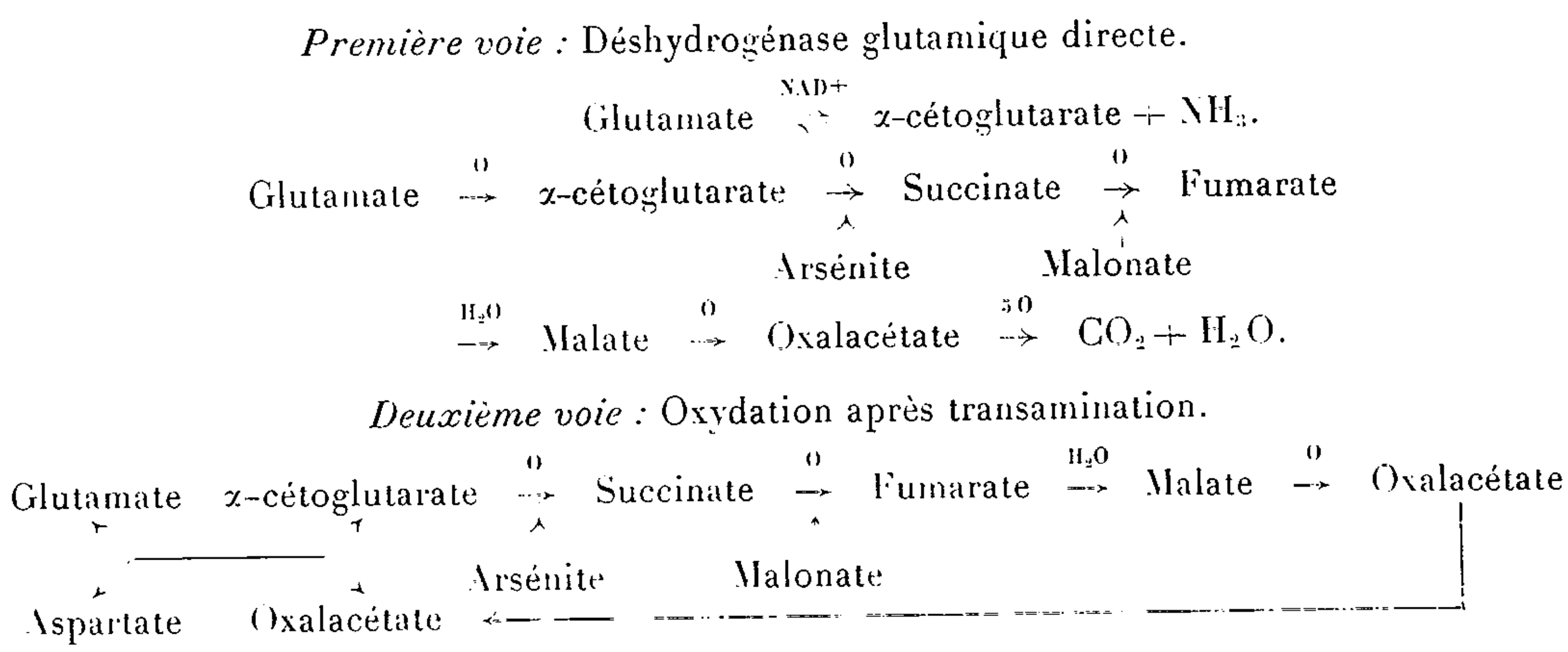
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Oxydation du glutamate dans des sarcosomes de cœur de Porc : rôles respectifs de la déshydrogénase directe et de la transaminase aspartique-glutamique.* Note (*) de Mlle **Danièle Gautheron**, M. **Roger Durand** et Mlle **Nicole Pialoux**, présentée par M. Robert Courrier.

En l'absence de NAD^+ ajouté au milieu d'incubation, le glutamate est oxydé essentiellement après transamination avec l'oxalacétate. Si l'on ajoute du NAD^+, coenzyme de la déshydrogénase directe, cette déshydrogénase est activée et une partie importante du glutamate est oxydée en α-cétoglutarate par cette deuxième voie, aux dépens de la transamination (¹).

Les deux voies principales possibles pour l'oxydation du glutamate dans les sarcosomes sont indiquées au tableau I.

TABLEAU I.

Voies d'oxydation du glutamate dans les sarcosomes.



Dans une Note précédente (²) il a été constaté que dans les particules de cœur ou d'utérus, l'oxydation du glutamate se faisait presque exclusivement après transamination, c'est-à-dire par la voie 2. En effet, en présence de malonate on observait une inhibition de 97 % du Q_{O_2} et une absence totale de formation d'aspartate (correspondant à la transamination). L'inhibition était levée par l'addition de fumarate.

Cependant quelques faits expérimentaux ont suggéré que, peut-être, la déshydrogénase directe pouvait jouer un rôle plus important que ne le laissaient prévoir les résultats obtenus en présence de malonate.

Il est montré dans la présente Note que, selon les conditions des mesures et notamment en présence de quantités suffisantes de NAD^+ (³), ajouté au milieu réactionnel (coenzyme de la déshydrogénase), la déshydrogénase joue un rôle important.

La préparation et les mesures du Q_{O_2} sont faites comme précédemment (4) en présence du système piège hexokinase + glucose (mesure des P/O) et de glutamate 10^{-2} M. L'aspartate est dosé chromatographiquement en milieu butanol/acide formique/eau; l'intensité des taches étant enregistrée photométriquement et les pics planimétrés.

TABLEAU II.

Influence de O_2 pur et du malonate sur le Q_{O_2} mesuré en présence de glutamate et de sarcosomes de cœur de Porc.

Milieu Kielley. Substrat : glutamate = 10^{-2} M.
Système piège hexokinase + glucose — pas de NAD^+ ajouté.

Atmosphère (*).	Q_{O_2}. Sans inhibiteur.	Addition de malonate $7,5.10^{-4}$ M.	Inhibition (%).
Air (6)	100 (**)	3	97
O_2 (3)	208	27	87

(*) Nombre d'essais.
(**) Le Q_{O_2} mesuré en présence d'air, en l'absence d'inhibiteur servant pour la comparaison, est ramené à 100.

TABLEAU III.

Influence de O_2, de l'air et du NAD^+ sur la transamination et le Q_{O_2}.
µM aspartate apparues/10 mg de protéines dues aux sarcosomes de cœur (10 mn).

Milieu Kielley. Substrat : glutamate 10^{-2} M.
Système piège hexokinase + glucose.

Atmosphère.	Teneurs en NAD^+ ajouté au milieu (*). Sans NAD^+.	NAD^+(1).	NAD^+(2).	NAD^+(3).	NAD^+(4).
Air	2,38	1,52	1,7	1,6	1,7
		(Q_{O_2} augmente légèrement)			
O_2	4,2	2,3	2,5	2,2	2,3
Q_{O_2}	100	120	125	132	

(*) Teneurs en NAD^+ : (1) 1.10^{-3} M; (2) 2.10^{-3} M; (3) 3.10^{-3} M; (4) 4.10^{-3} M.

TABLEAU IV.

Influence de l'addition de NAD^+ en quantités croissantes sur l'inhibition par le malonate du Q_{O_2} de sarcosomes de cœur.

Substrat : glutamate 10^{-2}M.
Conditions expérimentales normales.

Atmosphère.	Particules (*).	Inhibitions du Q_{O_2} en présence de malonate $7,5.10^{-4}$ M (**) (%). Sans NAD^+ ajouté.	NAD^+ (1).	NAD^+ (2).	NAD^+ (3).	NAD^+ (4).
Air	C	97	62	60	55	58
O_2	C	87	72	75	72	–
O_2	U	87,5	67	55 à 52	34 à 47,5	–

(*) Particules : C, sarcosomes de cœur; U, sarcosomes d'utérus.
(**) Teneurs en NAD^+ ajouté, concentration de 1 à 4 (conc. 1 = 10^{-3}M).

Les résultats exposés dans les tableaux II, III, IV permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° Si les mesures sont faites en présence d'oxygène au lieu d'air (tableau II) le Q_{O_2} est beaucoup plus élevé (variation du simple au double) et l'inhibition par le malonate est moins importante. Ceci permet de penser que la déshydrogénase directe fonctionne mieux en présence d'oxygène pur. En effet, l'oxydation d'une même quantité de glutamate par la voie 1 consomme plus d'oxygène que par la voie 2 et doit être moins inhibée par le malonate (tableau I). On voit de plus dans le tableau II qu'en l'absence de NAD^+ ajouté, les mitochondries, appauvries en ce coenzyme, oxydent le glutamate presque exclusivement après transamination (87 à 97 % d'inhibition par le malonate).

2° L'addition de NAD^+ au milieu d'incubation (tableau III) diminue toujours la quantité d'aspartate apparue tandis que le Q_{O_2} croît avec la concentration en NAD^+. Ceci signifie que l'addition de NAD^+ stimule la déshydrogénase directe aux dépens de la transamination.

3° La présence d'oxygène pur (tableau III) stimule à la fois la déshydrogénase directe et la transamination.

4° Les conclusions précédentes sont étayées par les résultats obtenus en présence de malonate. L'addition de NAD^+ lève l'inhibition du Q_{O_2} provoquée par le malonate, ce qui prouve bien que la déshydrogénase directe fonctionne en présence de quantités suffisantes de NAD^+.

En conclusion générale, on peut dire que si les mitochondries de cœur de Porc oxydent dans certaines conditions le glutamate uniquement par la voie 2, c'est-à-dire après transamination, ceci ne signifie pas qu'elles ne contiennent pas de déshydrogénase directe. L'activité de cette déshydrogénase est fonction de la disponibilité en coenzyme.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) Ces résultats ont fait l'objet d'une brève communication verbale aux VIIe Journées biochimiques latines, *Actes*, Mai 1963, p. 21.

(2) D. GAUTHERON et Y. GAUDEMER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 200.

(3) NAD^+, nicotine amide adénine dinucléotide oxydé.

(4) D. GAUTHERON, Y. GAUDEMER et F. ZAJDELA, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 43, 1961, p. 193.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, 93, rue Pasteur, Lyon.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Comparaison entre les protéines basiques et acides d'une fraction extraite de noyaux isolés de foie de Rat normal et en régénération.* Note (*) de MM. **Jun Okuda**, **David Szafarz** et Mme **Yvonne Khouvine**, présentée par M. Jacques Duclaux.

La fraction nucléoprotéique libérée du noyau au cours d'incubations *in vitro* contient une même proportion de protéines basiques dans le foie normal et dans le foie en régénération. Cependant, dans ce dernier cas, leur radioactivité spécifique est six fois supérieure à celle du foie normal.

Sripati et coll. (1) ont montré que l'incubation de noyaux isolés de foie de Rat dans un milieu de faible force ionique, provoque la libération de complexes nucléoprotéiques, dont une partie est sédimentable à 105 000 g. Ces particules se caractérisent par leur teneur élevée en acide désoxyribonucléique (DNA) et en histones, celles-ci constituant 60 % de leurs protéines (2).

Il est connu que les histones ont un taux de renouvellement extrêmement faible (3). Cependant, dans des cellules en multiplication active, elles devraient être synthétisées rapidement. C'est pourquoi nous avons étudié, dans la fraction nucléoprotéique libérée au cours de l'incubation des noyaux en tampon TRIS 0,05 M à pH 7,2 (fraction SI), la teneur en protéines acides et basiques, ainsi que l'incorporation *in vitro* de lysine-^{14}C dans ces protéines. Dans cette étude, nous avons comparé le foie normal et le foie en cours de régénération 48 h après hépatectomie partielle.

La fraction SI est obtenue par centrifugation des noyaux isolés à 15 000 g, 15 mn, après une incubation de 15 mn. Elle est ensuite incubée pendant 2 h avec de la lysine-^{14}C, puis traitée par HCl 0,2 N pour extraire les protéines basiques. Les protéines non dissoutes par ce procédé sont appelées les protéines acides.

Le tableau donne les valeurs relatives de la teneur et de la radioactivité spécifique, en les rapportant, dans chaque cas, à celles obtenues pour les protéines acides.

Incorporation de lysine-^{14}C dans les protéines acides et basiques de la fraction SI dans le foie normal et en régénération.

(Dans chaque cas, les valeurs ont été rapportées à celles des protéines acides.)

	Teneur		Radioactivité spécifique	
	protéines acides.	protéines basiques.	protéines acides.	protéines basiques.
Foie normal	1	2,48	1	0,07
Foie en régénération	1	2,49	1	0,42

Il ressort de ces résultats que la fraction SI contient, aussi bien dans le foie normal que dans le foie en régénération, 2,5 fois autant de protéines

basiques que de protéines acides. La constance de ce rapport montre qu'il ne dépend pas de l'activité mitotique de la cellule.

La radioactivité spécifique des protéines basiques est, dans les deux types de cellules, plus faible que celle des protéines acides. Mais elle est six fois plus élevée pour le foie en régénération, bien qu'il s'agisse d'une incorporation *in vitro*. Il semble donc que la fraction SI du foie en régénération contienne un système enzymatique responsable de l'incorporation d'acides aminés dans les histones, alors que ce système serait inactivé, ou diminué, dans le foie normal. Cela indiquerait que les histones sont synthétisées au cours de la mitose et stockées dans le noyau au repos, où elles pourraient contrôler les activités de synthèse. La synthèse des autres protéines nucléaires ne semble pas dépendre du stade mitotique de la cellule.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) C. E. SRIPATI, D. SZAFARZ et Y. KHOUVINE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1344.

(2) C. E. SRIPATI, Communication personnelle.

(3) L. HIRSCHBEIN, *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1962.

(*École Pratique des Hautes Études, Laboratoire des Nucléoprotéides et C. N. R. S., 13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Action émétisante de l'acide acétylsalicylique.* Note (*) de MM. **Raymond Cahen** et **André Pessonnier**, présentée par M. Léon Binet.

L'acide acétylsalicylique exerce, chez le Chat et le Chien, un effet émétisant qui se manifeste tardivement et au-delà d'un certain seuil de salicylémie. L'effet est inhibé par deux antiémétiques centraux.

L'action émétisante de l'acide acétylsalicylique, décrite en clinique humaine [Smith (1)] a été observée chez le Chien [Thompson et Dragstedt (2), Stutzman, Orth et Mellish (3), Barbour et Porter (4)]. Le mécanisme de cet effet reste discuté : selon les uns, il est d'origine centrale [Smith (1), Barbour et Porter (7)]; selon d'autres, il est d'origine périphérique, particulièrement après administration par voie gastrique d'une dose élevée d'acide acétylsalicylique [Thompson et Dragstedt (2), Stutzman, Orth et Mellish (3)]. Le récent travail de Bhargava, Chandra et Verma (5), étudiant, chez le Chien, le retentissement de l'ablation de la zone réflexogène chemoréceptrice de l'*area postrema* sur l'action émétisante du salicylate de soude, n'a pu aboutir à des conclusions décisives. La mise au point au laboratoire de techniques spécifiques [(6), (7)] nous a permis de reprendre systématiquement ce problème.

Matériel et méthode. — Nos expériences ont été effectuées sur 20 chiens bâtards des deux sexes, d'un poids variant entre 7 et 13 kg, et sur 9 chats des deux sexes, d'un poids de 1,8 à 3 kg; les animaux non anesthésiés et non soumis à un jeûne préalable ont reçu par tubage gastrique l'acide acétylsalicylique, en solution dans l'alcool à 10°, à des doses croissant de 100 à 400 mg/kg. Utilisant une méthode quantale, on a déterminé l'apparition d'un vomissement, quel qu'en soit l'intensité et la répétition; on a noté, en outre, le moment de son apparition. Des essais comparatifs ont été réalisés avec le sulfate cuivrique administré par voie gastrique à la dose de 55 mg/kg, et avec le chlorhydrate d'apomorphine injecté par voie intraveineuse à la dose de 0,05 mg/kg; dans ce dernier cas, afin d'extérioriser plus aisément le vomissement, on a fait précéder son injection par l'ingestion stomacale d'eau tiède (150 ml/chien, 50 ml/chat). On a enfin étudié l'effet de deux antiémétiques : la chlorpromazine (1,5 mg/kg par voie sous-cutanée) et le chlorhydrate d'yohimbine administré, soit à la dose de 3 mg/kg par voie intraveineuse, soit de 5 mg/kg par voie intrapéritonéale.

Après administration d'acide acétylsalicylique, chez le Chien, on a déterminé la teneur en acide salicylique du plasma à l'aide du spectrophotomètre de Jobin et Yvon utilisant, à une longueur d'onde de 540 mμ la technique de Brodie modifiée par l'un de nous (8).

Résultats. — 1° *Effet de l'acide acétylsalicylique.* — L'effet émétisant de l'acide acétylsalicylique apparaît aux diverses doses administrées (tableau I). Il existe une relation entre la dose et la proportion de chiens ou de chats qui vomissent. Dans tous les cas, l'effet émétisant ne se manifeste qu'après un temps de latence considérable qui varie de 30 à 395 mn et qui correspond à un taux de salicylémie au moins égal à 20 mg/100 ml de plasma. La lenteur de l'apparition du vomissement contraste avec la rapidité de l'effet vomitif du sulfate de cuivre (10 à 15 mn) et surtout avec la réponse quasi immédiate de l'apomorphine (0,5 à 2 mn).

2° *Effet antiémétique de la chlorpromazine.* — Chez 9 chats et 18 chiens, l'effet émétisant de l'acide acétylsalicylique est diminué et, lorsqu'il se produit, il est retardé par l'administration de chlorpromazine, 60 mn auparavant. Cet antiémétique qui déprime sélectivement la zone réflexogène chemoréceptrice de l'*area postrema* [Brand, Harris, Borison et Goodman ([9])] inhibe également l'effet d'un vomitif central, l'apomorphine, mais se montre inefficace vis-à-vis de l'effet émétisant du sulfate de cuivre, vomitif exclusivement périphérique (tableau I).

3° *Effet antiémétique de l'yohimbine.* — L'injection intraveineuse d'yohimbine, dont Cheymol et Quinquaud ([10]) ont montré le mécanisme d'action central et non périphérique, ne diminue *pas* sensiblement, sur 8 chiens, l'effet émétisant de l'acide acétylsalicylique quand elle est effectuée immédiatement *avant* l'ingestion d'acide acétylsalicylique. En effet, l'action vomitive tardive de l'acide acétylsalicylique ne se manifeste qu'après la disparition de l'effet antiémétique de l'yohimbine, dont la fugacité est mise en évidence vis-à-vis de l'apomorphine (tableau I). Par contre, chez le Chien, l'yohimbine manifeste son effet antiémétique si elle est injectée 1 h après l'administration gastrique d'acide acétylsalicylique, c'est-à-dire à la période où, chez les témoins, on observe l'effet émétisant de l'acide acétylsalicylique. Par voie intrapéritonéale, l'effet antiémétique de l'yohimbine ne s'observe que sur 5 des 10 chiens et 2 des 8 chats expérimentés, même si cet alcaloïde est injecté 30 mn avant l'acide acétylsalicylique, mais la dose d'yohimbine doit alors être élevée (5 mg/kg) pour *maintenir son effet antiémétique jusqu'au seuil de l'action émétique de l'acide acétylsalicylique.*

Conclusions. — L'administration gastrique d'acide acétylsalicylique exerce, chez le Chat et le Chien non anesthésiés, une action émétisante qui s'observe après un temps de latence considérable et n'apparaît que lorsque la salicylémie a atteint un seuil critique. Cet effet émétisant est diminué par l'administration de deux antiémétiques à action exclusivement centrale : la chlorpromazine et l'yohimbine. Il est probable que l'effet émétisant de l'acide acétylsalicylique ne s'observe qu'après hydrolyse de cet ester et qu'il est d'origine centrale.

TABLEAU I.

Action émétisante de l'acide acétylsalicylique comparée à celle de vomitifs à action centrale ou périphérique.

Produit.	Dose (mg/kg).	Voie.	Émétique seul.	Émétique après antiémétique. Chlorpromazine (1,5 mg/kg S. C.) — 60 mn.	Yohimbine (3 mg/kg I. V.) — 2 mn.	Yohimbine (3 mg/kg I. V.) — 15 mn.	Yohimbine (3 mg/kg I. V.) — 60 mn.	Yohimbine (3 mg/kg I. V.) — 120 mn.	Yohimbine (3 mg/kg I. V.) — 240 mn.	Yohimbine (5 mg/kg I. P.) — 30 mn.
I. — Proportion d'animaux montrant un effet émétisant.										
1° Chiens.										
Acide acétylsalicylique	100	Gastrique	1/8	–	–	–	–	–	–	–
	150	»	6/18	–	–	–	–	–	–	–
	200	»	15/20	1/11	5/8	–	(*)	–	–	5/10
	300	»	10/10	4/7	–	–	–	–	–	–
	400	»	3/3	–	–	–	–	–	–	–
Sulfate de cuivre...	55	Gastrique	6/6	6/6	7/7	–	–	–	–	–
Apomorphine.....	0,05	I. V.	11/11	2/8	0/6	2/7	3/7	2/5	7/7	–
2° Chats.										
Acide acétylsalicylique	200	Gastrique	2/4	1/4	–	–	–	–	–	0/3
	300	»	5/5	3/5	–	–	–	–	–	3/5
II. — Temps de latence (minutes).										
1° Chiens.										
Acide acétylsalicylique	100	Gastrique	115	–	–	–	–	–	–	–
	150	»	75 (60-105)	–	–	–	–	–	–	–
	200	»	100 (40-245)	240	140 (60-315)	–	(*)	–	–	137 (20-205)
	300	»	115 (45-250)	198 (115-245)	–	–	–	–	–	–
	400	»	160 (30-395)	–	–	–	–	–	–	–
Sulfate de cuivre...	55	Gastrique	13 (10- 15)	16 (12- 20)	41 (40- 60)	–	–	–	–	–
Apomorphine.....	0,05	I. V.	1 (0,5- 2)	1 (0,5- 2)	0	1	1	1 (0,5-2)	1 (0,5-2)	–
2° Chats.										
Acide acétylsalicylique	200	Gastrique	212 (210-215)	420	–	–	–	–	–	–
	300	»	162 (25-420)	196 (40-450)	–	–	–	–	–	149 (5-420)

(*) Dans le cas où l'yohimbine est injectée 60 mn après l'ingestion d'acide acétylsalicylique, 3/6 chiens vomissent seulement en 265 mn (185-410 mn).

(*) Séance du 28 octobre 1963.

([1]) P. K. SMITH, *An. New-York Acad. Sc.*, 86, 1960, p. 38.

([2]) H. E. THOMPSON et C. A. DRAGSTEDT, *J. Amer. Pharm. Ass. Prat. Ed.*, 22, 1933, p. 1096.

([3]) J. W. STUTZMAN, O. S. ORTH et C. H. MELLISH, *J. Pharm. Exp. Ther.*, 73, 1962, p. 420.

([4]) H. G. BARBOUR et J. A. PORTER, *J. Pharm. Exp. Ther.*, 60, 1937, p. 224.

([5]) K. P. BHARGAVA, O. M. CHANDRA et D. R. VERMA, *Brit. J. Pharmacol.*, 21, 1963, p. 45.

([6]) R. L. CAHEN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1033.

([7]) R. L. CAHEN, S. TAURAND et A. PESSONNIER, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 774.

([8]) R. L. CAHEN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3064.

([9]) E. D. BRAND, T. D. HARRIS, H. L. BORISON et L. S. GOODMAN, *J. Pharm. Exp. Ther.*, 110, 1954, p. 86.

([10]) J. CHEYMOL et A. QUINQUAUD, *Thérapie*, 2, 1946, p. 57.

(*Centre de Recherches Lafon, Maisons-Alfort, Seine.*)

CANCÉROLOGIE. — *Étude de la fixation du pérylène radiocarboné, sur les protéines cellulaires.* Note (*) de Mmes **Pascaline Daudel**, **Anne Jacquier**, **Andrée Nakajima** et Mlle **Nicole Fossar** (1), présentée par M. Antoine Lacassagne.

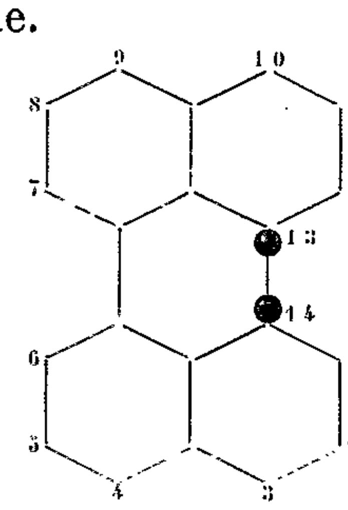
La fixation *in vivo* du pérylène, sur les protéines cellulaires de la peau de souris, a été étudiée pour la première fois par Woodhouse (2). En utilisant des méthodes d'analyse par fluorescence, cet auteur a montré que le pérylène, le 2'6-diméthyl-1.2-benzanthracène, la 1.2.5.6-dibenzacridine, le 3.4-benzopyrène se fixaient en quantité analogue, bien que ces différentes substances soient douées de pouvoirs cancérogènes très différents, les deux premiers étant totalement dénués de propriétés oncogènes alors que la benzacridine est faiblement active et que le benzopyrène est considéré comme un cancérogène puissant.

Depuis lors, en utilisant des substances marquées par du radiocarbone, de nombreuses molécules conjuguées douées de propriétés cancérogènes variées ont été étudiées du point de vue de leur fixation sur les protéines cellulaires de la peau de souris [(3), (4)]. On a pu montrer que cette interaction se fait au moins selon deux processus faisant intervenir, soit la région K, soit la région L de l'hydrocarbure, et que, dans le cas des composés interagissants seulement par l'intermédiaire de leur région K, il existe une bonne relation entre leur taux de fixation et leur pouvoir cancérogène.

Au cours de ces études, Heidelberger (5), utilisant le 2'6-diméthyl-1.2-benzanthracène sous une forme radioactive, n'a pas confirmé les résultats obtenus antérieurement par Woodhouse par les méthodes optiques.

Il nous a donc paru intéressant de reprendre l'étude du pérylène à l'aide de pérylène radioactif.

Le pérylène a été marqué sur les sommets 13 et 14 par du radiocarbone (6). Afin de pouvoir comparer directement son taux de fixation à celui d'un corps cancérogène, nous avons simultanément repris l'étude de la fixation du 1.2-5.6-dibenzanthracène.



La technique utilisée est toujours la même (6). Nous la rappelons brièvement ici. Elle consiste à appliquer l'hydrocarbure marqué, dissous dans le toluène, sur la peau fraîchement épilée et rasée de la région interscapulaire de souris femelles d'environ 6 mois de la lignée XVII nc de

l'Institut du Radium; puis, à sacrifier les animaux 1, 2 et 5 jours après le badigeonnage. De l'échantillon de peau traitée, on précipite et purifie les protéines en prenant soin d'éliminer toutes les traces d'hydrocarbure non lié.

L'évaluation de la quantité d'hydrocarbure fixé sur les protéines a été cette fois déterminée par deux méthodes : d'une part, par mesure directe sur les protéines à l'aide d'un compteur à paroi mince; de l'autre, par la méthode de mesure par scintillation en milieu liquide. Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Quantité d'hydrocarbure, évaluée en micromoles, fixée par milligramme de protéines dénaturées séchées.

		Temps séparant le badigeonnage du sacrifice.		
Produit appliqué.	Méthode de mesure.	1 jour.	2 jours.	5 jours.
1.2-5.6 dibenzanthracène.	Mesure directe........	40	48	27
	Par scintillation.......	45	54	39
Pérylène.	Mesure directe........	17	19	5
	Par scintillation.......	17	22	5

Nous avons vérifié que le fait d'appliquer l'hydrocarbure en solution toluénique, alors que d'habitude on utilisait le benzène, n'entraînait pas de différence.

D'après les résultats signalés plus haut, on constate que le pérylène se fixe sur les protéines cellulaires d'une façon appréciable, puisque la quantité fixée correspond sensiblement à la moitié de la quantité de 1.2-5.6-dibenzanthracène (produit moyennement cancérogène) qui se fixe dans des conditions analogues.

Le pérylène ne présente ni région K ni région L au sens restreint du terme: son addition sur les protéines cellulaires pourrait se faire par l'intermédiaire de ses sommets 1 et 12 moyennement réactifs qui constitueraient une sorte de pseudo-région L. Il est intéressant de rappeler que c'est précisement sur ces sommets que s'effectue la réaction de diène synthèse avec l'anhydride maléique (8).

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Mme A. Touplain.

(2) D. L. WOODHOUSE, *Brit. J. Cancer*, 8, 1954, p. 346.

(3) V. T. OLIVERIO et C. HEIDELBERGER, *Cancer Res.*, 18, 1958, p. 1094.

(4) O. CHALVET, P. et R. DAUDEL, C. MOSER et G. PRODI, *Mécanique ondulatoire et Biologie moléculaire*, Paris; *Revue d'Optique*, 1961, p. 108.

(5) C. HEIDELBERGER et M. G. MOLDENHAUER, *Cancer Res.*, 16, 1956, p. 442.

(6) La synthèse a été effectuée par MM. L. Pichat, C. Baret et Mlle A. Bague du Commissariat à l'Énergie atomique grâce à une subvention spéciale qui nous avait été accordée par le Service de Biologie de cet organisme.

(7) P. DAUDEL, F. NECTOUX, L. PICHAT et G. PRODI, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1049.

(8) E. CLAR, *Aromatische Kohlenwasserstoffe. Polycyclische systeme*, Springer Verlag, Berlin, 1952, p. 285.

(*Institut de Radium*, 11, *rue Pierre Curie*, 5e).

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de septembre 1963.

(*Suite.*)

Congrès des Sociétés savantes, s. d., p. 88 : *Analogies entre les spectres du ciel nocturne et de l'aurore boréale et certains spectres obtenus au laboratoire*, par Georges Déjardin; p. 90 : *Étude systématique des fumées dans l'atmosphère lyonnaise*, par Georges Déjardin; p. 92 : *Récepteur photoélectrique de faible sélectivité destiné aux mesures énergétiques dans l'ultraviolet*, par Georges Déjardin; 3 fasc. 24 cm.

Revue de l'industrie minérale, nº 351, 1935, p. 355 : *Les cellules photoélectriques dans les dispositifs de protection de sécurité*, par Georges Déjardin; 1 fasc. 27 cm.

Sources intenses des radiations ultraviolettes, par Georges Déjardin, in *Bulletin de l'Union des physiciens*, nº 286, 1935, p. 10. Paris, Lycée Saint-Louis, 1 fasc. 21,5 cm.

The light of the night sky, by Georges Déjardin, in *Reviews of modern physics*, vol. 8, nº 1, 1936; 1 extrait 27 cm.

Remarques sur la courbe d'énergie du spectre continu moléculaire de l'hydrogène, déterminée par divers expérimentateurs, par Georges Déjardin et Jean Terrien, in 3e réunion de l'Institut d'optique : les courbes spectrales étalons, 1936, 7e série; 1 fasc. 24 cm.

Les phénomènes thermioniques, par Georges Déjardin. Lyon, Imprimeries réunies, s. d., 1 fasc. 27 cm, et La technique moderne, t. 28, nº 21, 1936; 1 fasc. 31,5 cm.

Recherches récentes sur le spectre continu du Soleil. La courbe d'énergie du spectre solaire, par Daniel Chalonge et Georges Déjardin, in *Bulletin de la Société astronomique de France*, 1941; 1 fasc. 24 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 13 NOVEMBRE 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

CORRESPONDANCE.

M. **VLADISLAW KRUTA**, Professeur de Physiologie à Brno, adresse en hommage à l'Académie pour son médaillier une médaille frappée à l'effigie de **JAN PURKYNÉ** (1787-1869).

MM. **JEAN-ALBERT GAUTIER** et **ANDRÉ CAILLEUX** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Académiciens libres, par la mort de M. *Gaston Ramon.*

L'Académie est informée du *Colloque sur la transformation tumorale chez les végétaux*, organisé par la Société Française de Physiologie végétale, qui aura lieu le 23 novembre 1963 à l'Institut Pasteur de Paris.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **PAUL PASCAL** (*) fait hommage à l'Académie du 24e volume paru de son *Traité de Chimie minérale*; qui est, en fait, le 2e fascicule du tome XVII.

Consacré à l'étude du cobalt et du nickel, de leurs combinaisons non ioniques et de leurs sels simples, il comporte au total 896 pages et 8 420 références bibliographiques.

MM. les Professeurs Amiel et Besson ont assumé la rédaction de chacun des deux chapitres du volume.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

M. **CAMILLE ARAMBOURG** (*) offre à l'Académie le premier tome d'une série de publications consacrées aux *Résultats scientifiques des fouilles du Gisement préhistorique de Ternifine* (*Algérie*), et paru sous le n° 32 des *Archives de l'Institut de Paléontologie humaine.*

Une première partie, en collaboration avec M. R. Hoffstetter, est relative à l'étude géologique du gisement.

Une seconde partie, due à M. C. Arambourg, est consacrée à l'étude des restes fossiles d'*Atlanthropus mauritanicus*, le premier Pithécanthropien reconnu en Afrique, et comporte une mise au point d'ensemble et une interprétation générale de nos connaissances actuelles relatives à l'histoire paléontologique et aux origines de l'Humanité.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

M. **André-Romain Prévot** (*) en faisant hommage à l'Académie, de la part de M. André Thomas, du septième volume des *Exposés actuels de Biologie cellulaire*, intitulé : *Problèmes de métabolisme respiratoire et d'oxydations cellulaires*, s'exprime en ces termes : cette Collection, dirigée par M. André Thomas, jouit d'un prestige international. Dans l'actuel volume, j'ai moi-même écrit, en collaboration avec P. Kaiser, le chapitre ayant pour titre : Aspect du métabolisme respiratoire des Bactéries. L'ensemble de l'ouvrage rendra à coup sûr de grands services.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

par **Sir Gavin de Beer**, Correspondant, un exemplaire de son livre : *The Development of the Vertebrate Skull*;

par M. **Georges Bouligand**, Correspondant, trois Notes, *Liberté du Chercheur et désir d'universalité, guides majeurs en histoire des sciences ; Sur les routes de la création mathématique* et *Sur une affinité dans les textes de Descartes*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Contribution à l'étude morphogénique du genre Gliocladium* (développement d'une Note parue dans les *Comptes rendus* [1]), par MM. René Morquer, Guy Viala, Mlle Janine Rouch, M. Jean Fayret et Mlle Geneviève Bergé.

2° Centre National de la Recherche scientifique : *Le bassin du Rhône au Quaternaire. Géologie et préhistoire* (Tomes I et II), par Franck Bourdier.

3° Délégation générale à la recherche scientifique et technique : *Répertoire des Bibliothèques d'étude et organismes de documentation* (Tome I, Paris, Seine et Seine-et-Oise).

4° *Étude et applications d'un Compensateur de puissance fluctuante*, par Pierre Lalangue (Thèse, Toulouse).

5° Commissariat à l'énergie atomique Centre d'études nucléaires de Grenoble : *Rapport de sûreté de Siloe* (Partie descriptive), 1er, 2e et 3e volumes.

6° United States Atomic energy commission. Argonne National Laboratory : *Reactor Physics Constants*.

7° Académie des Sciences d'U. R. S. S. : Section sibérienne : *Verkhnetriasovye Brakhiopody Iouga SSSR* (Brachiopodes du Trias supérieur du Sud de l'U. R. S. S.), par AL'GIRDAS STANISLAVOVITCH DAGIS.

8° Académie des Sciences de Biélorussie : *Tablitsy dlja Tchislennogo integrirovanija founksiï so stepennymi osobennostjami* $\int_0^1 x^\beta (1-x)^\alpha f(x)\,dx$ (*Tables pour l'intégration numérique des fonctions avec des singularités en exposants*), par VLADIMIR IVANOVITCH KRYLOV, VLADIMIR VLADIMIROVITCH LOUGIN, LEONID ALEKSANDROVITCH JANOVITCH.

9° Instituto de investigacion de Los Recursos Marinos : *Boletin* (Volume I, n°s 1, 2, 3).

(¹) Tome 256, 1963, p. 3874-3877.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. **ROGER HEIM** (*) s'exprime en ces termes :

Délégué par l'Académie des Sciences aux cérémonies qui ont marqué le Centenaire de la National Academy of Sciences des États-Unis, à Washington, du 21 au 24 octobre dernier, je viens traduire auprès de vous les impressions qu'au cours de cette très importante manifestation j'ai pu ressentir, ainsi que les événements essentiels qui en ont marqué le déroulement.

Quatre sessions scientifiques qui se tenaient dans l'Auditorium du Département d'État ont constitué la partie la plus constructive de ce Congrès. La première fut consacrée à l'Histoire de l'Univers, depuis l'origine des éléments jusqu'à celle de la vie, la seconde à l'Histoire de la Matière, selon les lois de la symétrie, les particules élémentaires, la structure du noyau, l'architecture des molécules, l'organisation de la substance vivante, la troisième s'appliqua aux déterminants et à l'ascension de la vie, notamment à la différenciation cellulaire, à l'influence de l'environnement, à l'évolution des systèmes vivants, la quatrième enfin à la connaissance scientifique dans ses rapports avec les Universités, les gouvernements, l'industrie, et l'opinion, avec l'usage que l'Homme en tire et les satisfactions qu'il en éprouve. Ces conférences, qui duraient en moyenne trois quarts d'heure, furent faites par des personnalités américaines réputées, dont plusieurs prix Nobel. Conçues selon un plan judicieux qui, partant de l'espace et de la création de notre planète, aboutissait aux déterminants cellulaires de la vie et à la raison humaine, elles eurent un succès considérable. Près d'un millier d'hommes de

science les écoutèrent dans un intégral silence. Les membres de l'Académie, ses associés étrangers, ses invités dont les représentants des Académies étrangères, des Universités et Sociétés savantes américaines et autres, furent conviés également à visiter une exposition rétrospective fort intéressante sur les fondateurs de l'Académie américaine. Des visites à la National Gallery et à divers centres scientifiques avaient été organisées d'autre part, mais l'événement cardinal de ces cérémonies fut la procession académique réunie le 22 dans le Hall de la Constitution où le Président Kennedy prononça un important discours sur la science, la recherche, leur avenir, et les inquiétudes que le monde pouvait ressentir devant tant de dangers parmi lesquels il n'oublia pas de souligner, en connaissance de cause, l'érosion et la pollution, donnant l'exemple d'un chef d'État qui n'ignorait ni la nature ni l'importance de tels problèmes.

J'ajouterai que les délégués des Académies étrangères furent reçus avec une chaleur toute particulière, dans une atmosphère générale de grande cordialité, et que la parfaite tenue, la remarquable ordonnance, l'intérêt soutenu de cette somptueuse manifestation ne peut que nous inciter à nous inspirer des raisons de son succès en prévision de la préparation, pour 1966, du Troisième Centenaire de l'Académie des Sciences de l'Institut de France, dont il serait désirable que nous nous préoccupassions bientôt.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Georges Chaudron** et **Léon Velluz** seront présentés au Ministre des Finances pour faire partie de la Commission de Contrôle de la Circulation Monétaire en remplacement de M. *Louis Hackspill* décédé, et de M. *Gaston Delépine* qui a exprimé le désir de ne pas être réélu.

La séance est levée à 16 h.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MAGNÉTISME. — *Énergie magnétocristalline d'un macrocristal subdivisé en cristallites quadratiques.* Note (*) de M. **Louis Néel.**

Calcul de l'énergie magnétocristalline apparente d'un macrocristal de FeNi initialement cubique, décomposé par irradiation en trois catégories de cristallites quadratiques dont les axes coïncident avec l'un des trois axes quaternaires du cristal primitif. En prenant pour anisotropie de chaque cristallite une expression du type le plus simple en $K\alpha^2$ on trouve finalement une expression du quatrième degré en fonction des cosinus directeurs α, β, γ de l'aimantation.

Paulevé et Dautreppe ont montré [1] que l'irradiation avec des neutrons rapides, dans un champ magnétique parallèle à un axe quaternaire, un peu au-dessous de 300°C, d'un macrocristal cubique de Fe-Ni en proportions équiatomiques, lui communique une anisotropie magnétique considérable due à la formation de cristallites quadratiques [1] cohérents avec la matrice initiale. Ces cristallites, dont les dimensions étudiées aux rayons X sont de l'ordre de 200 Å, appartiennent à trois catégories selon lequel des trois axes quaternaires du macrocristal est devenu l'unique axe quaternaire du cristallite. Pauthenet a montré [2] que l'énergie magnétocristalline est de la forme $K_1\alpha^2 + K_2\alpha^4$, avec une constante K_2 qui est du même ordre de grandeur que K_1 et qui vaut $2,3.10^6$ ergs/cm³, valeur considérable difficile à expliquer *a priori*.

D'autre part, le même auteur a constaté qu'il suffisait d'un champ magnétique faible pour saturer l'aimantation suivant la direction du champ magnétique de traitement, ce qui montre que les cristallites ne peuvent pas être considérés comme indépendants, puisque certains d'entre eux possèdent une direction de difficile aimantation qui coïncide avec la direction de facile aimantation du macrocristal. On peut donc imaginer que les dimensions des cristallites étant probablement inférieures aux dimensions des domaines élémentaires, il existe une étroite corrélation entre les directions des aimantations spontanées des différents domaines. Étant donné une certaine direction de l'aimantation macroscopique, définie par les cosinus directeurs α, β, γ, pris par rapport aux axes quaternaires du macrocristal, les déviations par rapport à cette direction de l'aimantation spontanée locale aux différents points des différents cristallites doivent être toujours petites, sous l'action uniformisante des forces d'échange et des champs magnétiques internes de dispersion. Nous nous proposons de développer cette idée.

Supposons donc qu'il existe trois catégories, 1, 2 et 3, de cristallites, occupant respectivement des volumes relatifs p, q, r :

$$p+q+r=1. \tag{1}$$

Les expressions les plus simples que nous puissions choisir pour les densités d'énergie magnétocristalline sont respectivement pour les trois catégories : $-P\alpha_0^2$, $-Q\beta_0^2$, $-R\gamma_0^2$; α_0, β_0, γ_0 étant les cosinus directeurs de l'aimantation spontanée.

Chaque cristallite, en moyenne cubique et de côté L, est entouré de cristallites distribués aléatoirement parmi les trois catégories et dont le nombre total, de l'ordre d'une douzaine, est suffisamment grand pour que le milieu réel environnant puisse être remplacé par un milieu homogène d'aimantation uniforme J_a sensiblement égale à l'aimantation spontanée J_s et de direction α, β, γ, coïncidant avec la direction de l'aimantation macroscopique.

Il en résulte que tous les cristallites d'une même catégorie, placés dans des conditions extérieures identiques, possèdent la même aimantation, définie au centre du cristallite par les cosinus directeurs $\alpha+\lambda_i$, $\beta+\mu_i$, $\gamma+\nu_i$. Cette aimantation doit se raccorder sans discontinuité à la périphérie du cristallite avec l'aimantation du milieu ambiant fictif de direction α, β, γ. Pour exprimer cette condition, nous prenons dans chaque cristallite, supposé cubique, un sommet du cube comme origine des coordonnées et nous posons

$$F=\sin\frac{\pi x}{L}\sin\frac{\pi y}{L}\sin\frac{\pi z}{L}; \tag{2}$$

F est essentiellement positif. Il suffit ensuite d'admettre qu'aux différents points de chaque cristallite les cosinus directeurs définissant la direction locale de l'aimantation spontanée sont respectivement égaux à $\alpha+\lambda_i F$, $\beta+\mu_i F$, $\gamma+\nu_i F$ ($i=1, 2, 3$). Les λ_i, μ_i, ν_i, supposés petits devant l'unité obéissent aux trois relations

$$\alpha\lambda_i+\beta\mu_i+\gamma\nu_i=0, \tag{3}$$

exprimant qu'en négligeant les termes du deuxième ordre la somme des carrés des cosinus directeurs est égale à l'unité et aux trois relations

$$p\lambda_1+q\lambda_2+r\lambda_3=0 \tag{4}$$

et deux relations analogues obtenues en remplaçant λ par μ puis par ν, exprimant que la direction de l'aimantation moyenne est bien la direction α, β, γ.

Après avoir ainsi défini la direction de l'aimantation en tous les points du macrocristal, calculons les différentes sortes d'énergie correspondantes.

Densité E_c *d'énergie magnétocristalline.* — Cette densité est la densité moyenne relative aux différents points du cristallite, ce qui donne, compte tenu de ce que la valeur moyenne de F est égale à $8/\pi^3$:

$$(5)\quad \begin{cases} -E_{c1}=p\left(\alpha^2+\frac{16}{\pi^3}\alpha\lambda_1\right); \qquad -E_{c2}=Q\left(\beta^2+\frac{16}{\pi^3}\beta\mu_2\right); \\ -E_{c3}=R\left(\gamma^2+\frac{16}{\pi^3}\gamma\nu_3\right). \end{cases}$$

Nous avons négligé les termes en λ_1^2, μ_2^2, ν_3^2, qui sont du deuxième ordre.

Densité E_m *d'énergie magnétostatique dans le champ extérieur.* — En remarquant que l'angle φ de l'aimantation locale avec l'aimantation moyenne est donné par $\varphi^2=(\lambda^2+\mu^2+\nu^2)F^2$ et que la valeur moyenne de F^2 est égale à 1/8, la densité cherchée s'écrit

$$(6)\quad E_{mi}=-H_T J_s\left[1-\frac{1}{16}(\lambda_i^2+\mu_i^2+\nu_i^2)\right],$$

en désignant par $H_T=\alpha H_x+\beta H_y+\gamma H_z$ la projection du champ extérieur H sur J_s.

Densité E_w *de l'énergie d'échange.* — Ce terme provient de l'augmentation de l'énergie d'échange liée à la non-uniformité de l'aimantation et se calcule par la formule de Landau-Lifshitz :

$$(7)\quad E_w=\frac{1}{12}Na_0^2[(\operatorname{grad} J_x)^2+(\operatorname{grad} J_y)^2+(\operatorname{grad} J_z)^2],$$

où N est le coefficient du champ moléculaire, a_0 la distance entre atomes proches voisins dans le réseau cristallin et J_x, J_y, J_z, les projections de J_s sur les trois axes de coordonnées. La densité cherchée s'écrit

$$(8)\quad E_{wi}=\frac{\pi^2}{32}NJ_s^2\frac{a_0^2}{L^2}(\lambda_i^2+\mu_i^2+\nu_i^2).$$

Densité E_d *d'énergie des champs internes de dispersion.* — Elle provient de ce que chaque cristallite est baigné dans un champ magnétique uniforme sensiblement égal à $4/3\,\pi J_s$ et de ce qu'en chaque point l'aimantation locale du cristallite fait avec J_s l'angle φ calculé plus haut. L'augmentation d'énergie correspondante est donnée par

$$(9)\quad E_{di}=\frac{4}{3}\pi J_s^2\frac{\overline{\varphi^2}}{2}=\frac{\pi J_s^2}{12}(\lambda_i^2+\mu_i^2+\nu_i^2).$$

Il n'y a pas à tenir compte de la non-uniformité de l'aimantation à l'intérieur de chaque cristallite : chaque cristallite est assimilable en effet à une série de coquilles sphériques emboîtées les unes à l'intérieur des autres. Chaque coquille possède une aimantation uniforme de sorte que le champ intérieur est nul et qu'il n'existe aucune interaction magnétostatique entre deux coquilles.

La densité totale moyenne d'énergie W_i d'un cristallite est ainsi égale à $E_{ci} + E_{mi} + E_{wi} + E_{di}$ et la densité totale W_M d'énergie du macrocristal égale à $pW_1 + qW_2 + rW_3$ s'écrit finalement

$$(10)\qquad W_M = -(pP\alpha^2 + qQ\beta^2 + rR\gamma^2) - H_T J_s - \frac{16}{\pi^3}(pP\alpha\lambda_1 + qQ\beta\mu_2 + rR\gamma\nu_3) + pC(\lambda_1^2 + \mu_1^2 + \nu_1^2) + qC(\lambda_2^2 + \mu_2^2 + \nu_2^2) + rC(\lambda_3^2 + \mu_3^2 + \nu_3^2);$$

en posant

$$(11)\qquad C = \frac{H_T J_s}{16} + \frac{\pi^2 N J_s^2 a_0^2}{32 L^2} + \frac{\pi J_s^2}{12}.$$

Considérant alors α, β, γ, comme des constantes, nous déterminons les neuf inconnues λ_i, μ_i, ν_i, assujetties à vérifier les six équations (3) et (4), de manière telle que l'énergie W_M soit minimale. Le calcul un peu long s'effectue sans difficulté en appliquant la méthode des multiplicateurs de Lagrange et l'on obtient finalement

$$(12)\qquad W_C = -(\alpha^2 pP + \beta^2 qQ + \gamma^2 rR) - \frac{64}{\pi^6}\frac{D}{C},$$

en posant

$$(13)\qquad D = \alpha^2(1-\alpha^2)p(1-p)P^2 + \beta^2(1-\beta^2)q(1-q)Q^2 + \gamma^2(1-\gamma^2)r(1-r)R^2 + 2\beta^2\gamma^2 qrQR + 2\gamma^2\alpha^2 rpRP + 2\alpha^2\beta^2 pqPQ.$$

Nous obtenons ainsi l'expression W_C de la densité d'énergie du macrocristal en fonction des cosinus directeurs de l'aimantation moyenne, c'est-à-dire de l'aimantation accessible macroscopiquement. Tout se passe comme si nous avions affaire à un échantillon homogène d'aimantation uniforme égale à J_a, doté d'une énergie magnétocristalline apparente W_C : c'est d'ailleurs la raison pour laquelle nous n'avons pas fait figurer dans l'expression de W_C le terme $-H_T J_s$ qui figurait dans W_M, car il représente l'énergie du macrocristal aimanté dans le champ extérieur et il faut le séparer de W_C. Nous remarquons que l'énergie W_C est du quatrième degré en fonction des cosinus directeurs, bien que l'énergie magnétocristalline des cristallites constituants ne contienne que des termes du second degré : ainsi se trouve levée la difficulté signalée au début de cette Note.

Il existe cependant une différence notable entre ce cas et celui d'une substance homogène, c'est que l'aimantation spontanée apparente J_a n'est pas constante : elle est liée à l'aimantation spontanée vraie J_s par la relation

$$(14)\qquad J_a = J_s\left(1 - \frac{\overline{\varphi}^2}{2}\right).$$

On trouve aisément

$$(15)\qquad \overline{\varphi}^2 = \frac{8}{\pi^6}\frac{D}{C^2}.$$

Il en résulte que J_a est une fonction de H_T et de α, β, γ.

Dans le cas cité initialement d'une irradiation effectuée sous un champ magnétique parallèle à un axe quaternaire du macrocristal, on doit avoir par symétrie $q = r$ et $Q = R$. L'expression D se réduit alors à

$$D' = \alpha^2(1-\alpha^2)[p(1-p)P^2 + q(1-q)Q^2 + 2pqPQ] + 2\beta^2\gamma^2 qQ^2. \tag{16}$$

Lorsque l'irradiation est effectuée en l'absence de champ magnétique directeur ou lorsque le champ est parallèle à un axe ternaire du macrocristal, W_c se simplifie beaucoup et devient

$$W'_c = \frac{64}{3\pi^6}\frac{P^2}{C}(\alpha^4 + \beta^4 + \gamma^4). \tag{17}$$

L'expression de l'énergie magnétocristalline apparente ne contient plus que des termes du quatrième degré en α, β, γ.

Ces résultats paraissent en accord avec les résultats expérimentaux [2].

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) J. PAULEVÉ, D. DAUTREPPE, J. LAUGIER, L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 841.

(2) J. LAUGIER, J. PAULEVÉ et R. PAUTHENET, *Comptes rendus*, 257, 1963 (sous presse).

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal* et *Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *La dilatation aux basses températures des cristaux semblables au diamant.* Note (*) de M. **Jean Laval.**

L'existence de deux réseaux d'atomes entraîne une forte réduction des tensions thermiques, donc la dilatation est affaiblie.

Les cristaux semblables au diamant, dont les atomes tous de la même sorte forment deux réseaux, se distinguent par une faible dilatation thermique anormalement petite aux basses températures ([1]), les cristaux de silicium se contractant même de 0°K à 120°K. Et les paramètres de Grüneisen, propres à ces cristaux, diminuent quand la température tombe au zéro absolu, celui qui se rapporte aux cristaux de silicium devient même négatif au-dessous de 120°K.

Pour rendre compte de ces faits, Gibbons ([1]) se réfère à la théorie de Baron ([2]) sur la dilatation thermique. Et Baron se réfère à la théorie de Grüneisen ([3]) sur le même sujet. Il prévoit justement qu'un paramètre de Grüneisen négatif décèle des oscillations thermiques anormales, dont la fréquence s'élève quand le volume spécifique grandit. Mais Baron ne donne pas explicitement la raison de la petitesse qui caractérise la dilatation des cristaux semblables au diamant. C'est le champ de forces présent dans le milieu cristallin qui règle les oscillations thermiques, leurs fréquences et leurs vecteurs propres (polarisation et phases). Je prendrai donc en compte les composantes harmoniques de l'agitation thermique, et je restreindrai mon sujet à la dilatation qui a lieu aux basses températures, c'est-à-dire : pour un cristal qui fond à la température (absolue) Θ_F, aux températures comprises entre le zéro absolu et $\Theta_F/4$. Aux basses températures, l'agitation thermique est à peu près réduite aux oscillations fondamentales ([4]), lesquelles restent sensiblement indépendantes. Et chacune d'elles conserve donc sensiblement la même énergie moyenne, W, qu'un oscillateur harmonique ayant la même fréquence :

$$W = \frac{h\nu}{2} \coth \frac{h\nu}{2k\Theta},$$

Θ étant la température absolue et k la constante de Boltzmann. En outre, aux basses températures, les tensions thermiques secondaires restent négligeables par rapport à la tension thermique principale ([5]).

Prenons les axes de coordonnées parallèles aux axes de symétrie quaternaire, l'origine sur le milieu d'une droite qui réunit deux atomes contigus suivant la direction 111, et rapportons les translations, **m**, du réseau cristallin à trois vecteurs $\mathbf{l}^1$, $\mathbf{l}^2$, $\mathbf{l}^3$, orthogonaux, parallèles aux arêtes de la maille cubique, et de même longueur, l, que la demi-arête de cette maille. De la sorte, les atomes qui forment l'un des réseaux, noté 1, se trouvent à l'extrémité de vecteurs $\mathbf{m} - \mathbf{j}$, menés à partir de l'origine,

et ceux qui forment l'autre réseau, noté 2, à l'extrémité de vecteurs $\mathbf{m}+\mathbf{j}$:

$$\mathbf{m}=\sum_\alpha m_\alpha \mathbf{l}^\alpha;\qquad \mathbf{j}=\frac{1}{4}\sum_\alpha \mathbf{l}^\alpha;\qquad \alpha=1,\ 2,\ 3.$$

Les nombres m_1, m_2, m_3 sont tous les trois pairs ou l'un d'eux est pair et les deux autres impairs (zéro comptant pour un nombre pair).

Un cristal, semblable au diamant qui a N motifs, donc 2N atomes, est le siège de 6N oscillations fondamentales, presque toutes elliptiques. Chacune d'elles est formée par les oscillations du réseau d'atomes 1 :

$$\text{(1)}\qquad A_{S\tau}c_{\alpha,S\tau}\cos\left[2\pi\left(\nu_{S\tau}t-\mathbf{S}(\mathbf{m}-\mathbf{j})\right)-\sigma\varphi_\alpha\right]$$

et par les oscillations du réseau d'atomes 2 :

$$\text{(2)}\qquad \left\{\begin{array}{l} A_{S\tau}c_{\alpha,S\tau}\cos\left[2\pi\left(\nu_{S\tau}t-\mathbf{S}(\mathbf{m}+\mathbf{j})\right)+\sigma\varphi_\alpha\right];\\ \displaystyle\sum_\alpha c^2_{\alpha,S\tau}=1;\qquad \sigma=2\pi|\mathbf{S}|;\qquad \alpha=1,\ 2,\ 3;\end{array}\right.$$

d'autre part, en moyenne dans le temps

$$A^2_{S\tau}=2W_{S\tau}(M\omega^2_{S\tau})^{-1};\qquad \omega_{S\tau}=2\pi\nu_{S\tau};$$

M est la masse du cristal, c'est-à-dire : si μ est la masse du motif cristallin (deux fois la masse d'un atome) $M=N\mu$. Ces 6N oscillations fondamentales forment des ondes planes pilotées par N vecteurs d'onde fondamentaux [6] $\mathbf{S}$; chacun d'eux est commun à 6 oscillations : 3 acoustiques et 3 optiques. Donc, dans les formules (1) et (2), S pris comme indice court de 1 à N, et l'indice τ court de 1 à 6.

La tension thermique isotrope qui a lieu dans les cristaux envisagés est fonction linéaire de facteur $\xi_{S\tau}$, se rapportant individuellement à une seule oscillation fondamentale :

$$\text{(3)}\qquad \xi_{S\tau}=g_{S\tau}(\mu\omega^2_{S\tau})^{-1},$$

et

$$\text{(4)}\quad \mu\omega^2_{S\tau}=-4\left\{\sum_{\alpha\beta}c_\alpha c_\beta\left[\sum_a C^{\alpha\beta}_{\substack{11\\a}}\cos\sigma(\varphi_\beta-\varphi_\alpha)\sin^2\frac{\sigma}{2}\mathbf{q}.\mathbf{a}\right.\right.$$
$$\left.\left.+\sum_a C^{\alpha\beta}_{\substack{12\\a}}\left[\sin^2\frac{\sigma}{2}\left(\mathbf{q}(\mathbf{a}-\mathbf{r})+\varphi_\alpha+\varphi_\beta\right)-\sin^2\frac{\sigma}{2}(\varphi_\beta-\varphi_\alpha)\right]\right]\right\}_{S\tau},$$

Si l'on retient seulement, parmi les dérivées troisièmes des énergies potentielles triatomiques [7], celles qui s'inscrivent dans les dérivées globales $D^{\gamma\alpha\beta}_{\substack{111\\mpp}}$ et $D^{\gamma\alpha\beta}_{\substack{122\\mpp}}$ (7) [[5], [8]], il vient :

$$\text{(5)}\quad \left\{\begin{array}{l} \displaystyle g_{S\tau}=-\frac{2}{3}\left\{\sum_{\alpha\beta}c_\alpha c_\beta\left[\sum_{a\gamma}D^{\gamma\alpha\beta}_{\substack{11\\a}}a_\gamma\cos\sigma(\varphi_\beta-\varphi_\alpha)\sin^2\frac{\sigma}{2}\mathbf{q}.\mathbf{a}+\sum_{a\gamma}D^{\gamma\alpha\beta}_{\substack{12\\a}}(a_\gamma-r_\gamma)\right.\right.\\ \displaystyle\qquad\qquad \left.\left.\times\left[\sin^2\frac{\sigma}{2}\left(\mathbf{q}(\mathbf{a}-\mathbf{r})+\varphi_\alpha+\varphi_\beta\right)-\sin^2\frac{\sigma}{2}(\varphi_\beta-\varphi_\alpha)\right]\right]\right\}_{S\tau},\\ \alpha,\ \beta,\ \gamma=1,\ 2,\ 3;\qquad \sigma\mathbf{q}=2\pi\mathbf{S};\qquad \mathbf{r}=2\mathbf{j};\qquad \mathbf{a}=\mathbf{m}-\mathbf{p};\end{array}\right.$$

p étant comme **m** une translation du milieu cristallin; enfin U exprimant l'énergie potentielle du cristal, l'agitation thermique éteinte (c'est-à-dire les atomes au repos dans leurs positions moyennes),

$$(6)\quad C^{\alpha\beta}_{\substack{1\,1\\a}}=\left[\frac{\partial^2 U}{\partial x^{m}_{1\alpha}\,\partial x^{p}_{1\beta}}\right]_{(\mathbf{x}^{m}_{1}=\mathbf{m}-\mathbf{j},\,\mathbf{x}^{p}_{1}=\mathbf{p}-\mathbf{j})};\quad C^{\alpha\beta}_{\substack{1\,2\\a}}=\left[\frac{\partial^2 U}{\partial x^{m}_{1\alpha}\,\partial x^{p}{}_{\beta}}\right]_{(\mathbf{x}^{m}_{1}=\mathbf{m}-\mathbf{j};\,\mathbf{x}^{p}_{2}=\mathbf{p}+\mathbf{j})},$$

$$(7)\quad \begin{cases} D^{\gamma\alpha\beta}_{\substack{1\,1\\a}}=\left[\dfrac{\partial^3 U}{\partial x^{m}_{1\gamma}\,\partial x^{p}_{1\alpha}\,\partial x^{p}_{1\beta}}\right]_{(\mathbf{x}^{m}_{1}=\mathbf{m}-\mathbf{j};\,\mathbf{x}^{p}_{1}=\mathbf{p}-\mathbf{j})}; \\ D^{\gamma\alpha\beta}_{\substack{1\,2\\a}}=\left[\dfrac{\partial^3 U}{\partial x^{m}_{1\gamma}\,\partial x^{p}_{2\alpha}\,\partial x^{p}_{2\beta}}\right]_{(x^{m}_{1}=\mathbf{m}-\mathbf{j};\,x^{p}_{2}=\mathbf{p}+\mathbf{j})}. \end{cases}$$

Soit V le volume spécifique. Les dérivées secondes et troisièmes des énergies potentielles triatomiques, et les termes où elles s'insèrent dans les produits $\mu\omega^2_{s\tau}$ (4) et les facteurs $g_{s\tau}$ (5), sont tels que l'égalité

$$(8)\qquad \left(\frac{\partial \operatorname{Log}\omega_{s\tau}}{\partial \operatorname{Log} V}\right)_{\Theta}=-\xi_{s\tau}$$

n'est pas satisfaite (même si le facteur $g_{s\tau}$ est évalué sans approximation) ([9]). Mais les énergies triatomiques n'entrent que pour une faible part dans l'énergie potentielle globale des cristaux semblables au diamant. Et, aux basses températures, les dérivées $(\partial\omega_{s\tau}/\partial\Theta)_V$ étant très petites, toute dérivée totale, $d \operatorname{Log} \omega_{s\tau}/d \operatorname{Log} V$, reste, en gros (à quelques centièmes près), égale à $-\xi_{s\tau}$ ([9]). Rappelons que tout facteur $\xi_{s\tau}$ est à peu près constant du zéro absolu de la température au point de fusion, et que chaque oscillation fondamentale développe une tension, de grandeur moyenne,

$$(9)\qquad T_{s\tau}=(\xi W)_{s\tau}(N\mu V)^{-1}.$$

Parmi les oscillations fondamentales (1-2) on peut distinguer trois sortes [([10]) à ([13])] : 1° Les oscillations acoustiques (au nombre de 2N) qui sont approximativement transversales (seules le sont exactement celles qui se propagent suivant les axes de symétrie quaternaire et ternaire); leurs fréquences sont, dans l'ensemble, relativement basses (atteignant au maximum $7.10^{12}\ s^{-1}$ dans les cristaux de silicium), et leurs phases $\sigma\varphi_\alpha$ (1-2) sont telles que la moyenne, ξ_{AT}, de leurs facteurs $\xi_{s\tau}$ (3) a un module petit. D'après les mesures de la dilatation faites par Gibbons ([1]) cette moyenne est positive pour les cristaux de germanium (et de l'ordre de 10^{-1}), négative pour les cristaux de silicium (tombant aux environs de $-0{,}50$). Donc, dans un cristal de silicium, les oscillations acoustiques approximativement transversales, non toutes, mais en forte majorité, développent entre les atomes des forces attractives [$g_{s\tau} < 0$ (5)] et, par conséquent, des tensions négatives (9) (qui tendent à contracter le milieu cristallin). En même temps, leur fréquence s'élève ou s'abaisse selon que le volume spécifique croît ou diminue (8). Mais cela n'implique probablement pas que l'énergie potentielle du cristal a des dérivées secondes (6) dont le module augmente

avec la dilatation. Si l'on retient seulement, dans le calcul des pulsations $\omega_{s\tau}$ (4), les forces de rappel exercées sur chaque atome par ses quatre voisins immédiats, il suffit, pour retrouver cette élévation de fréquence à dilatation croissante, d'admettre que pour une même augmentation du volume spécifique la diminution relative et en grandeur absolue des dérivées secondes, $C_{12}^{\alpha\beta}$ (6) à deux indices α et β distincts, excède notablement celle des dérivées, $C_{12}^{\alpha\alpha}$, à deux indices égaux, ce qui est une hypothèse plausible. 2° Les oscillations acoustiques (au nombre de N), approximativement longitudinales (seules le sont exactement celles qui se propagent suivant les axes de symétrie quaternaire et ternaire), ont, dans l'ensemble, des fréquences relativement hautes (s'élevant au-dessus de $1,2.10^{13}\ s^{-1}$ dans les cristaux de silicium) et leurs phases $\sigma\varphi_\alpha$ (1-2) sont telles que leurs facteurs $\xi_{s\tau}$ sont positifs; donc la moyenne ξ_{AL} de ces facteurs est, de même, de l'ordre de l'unité d'après les mesures de Gibbons [1]. 3° Les oscillations optiques ont toutes de hautes fréquences (lesquelles, dans les cristaux de silicium, excèdent $10^{13}\ s^{-1}$ et s'élèvent jusqu'aux environs de $1,6.10^{13}\ s^{-1}$); en outre, leurs facteurs $\xi_{s\tau}$ sont aussi positifs. Et les moyennes respectives ξ_{OT} et ξ_{OL} de ces facteurs, pour celles qui sont approximativement transversales (au nombre de 2N) et approximativement longitudinales (au nombre de N), sont aussi de l'ordre de l'unité, quoique inférieures à la moyenne ξ_{AL}; et ξ_{OT} excède probablement ξ_{OL}. Donc les fréquences des oscillations acoustiques approximativement transversales et des oscillations optiques diminuent quand le volume spécifique augmente (8).

Ainsi, en raison d'un facteur moyen ξ_{AT}, dont le module est petit, et qui est même négatif pour les cristaux de silicium, et en raison des hautes fréquences, propres aux oscillations acoustiques approximativement longitudinales et aux oscillations optiques, la tension thermique dans les cristaux envisagés reste faible, très petite par rapport à celle qui a lieu dans les cristaux métalliques, aux températures correspondantes, c'est-à-dire : dans le même rapport avec la température de fusion. Cette propriété n'est pas due au fait que les dérivées troisièmes de l'énergie potentielle (7), qui se rapportent à des atomes séparés par des distances sensiblement égales, sont, en grandeur absolue, plus petites pour les cristaux semblables au diamant que pour les cristaux métalliques. C'est l'existence de deux réseaux d'atomes qui introduit les oscillations optiques, à fréquences toujours élevées et, par conséquent, des facteurs $\xi_{s\tau}$ (3) petits. En outre, elle introduit des différences de phase $2\sigma\varphi_\alpha$ (1, 2) ($\alpha = 1, 2, 3$) entre les mêmes oscillations harmoniques faites respectivement par les deux réseaux d'atomes et, parmi ces différences, celles qui concernent les oscillations acoustiques approximativement transversales, ont pour effet de réduire, dans l'ensemble, leurs facteurs $\xi_{s\tau}$.

Siège de faibles tensions thermiques et conservant néanmoins un module de compressibilité isotherme, $\varkappa$, relativement petit, les cristaux semblables

au diamant, ont une dilatation de faible amplitude et leur coefficient de dilatation cubique, β, reste donc petit :

$$(10)\qquad \beta = \frac{\varkappa k \sum_{S\tau} (\xi \mathcal{E})_{S\tau}}{N\mu V(1+\zeta)}; \qquad \zeta = \frac{H\varkappa}{\mu^2 V};$$

$\mathcal{E}_{S\tau}$ est la fonction d'Einstein relative à l'oscillation fondamentale de fréquence $\nu_{S\tau}$:

$$(11)\qquad \mathcal{E}_{S\tau} = [x^2 \exp x\, (\exp x - 1)^{-2}]_{S\tau}; \qquad x_{S\tau} = h\nu_{S\tau}(k\Theta)^{-1};$$

H est un coefficient propre à l'espèce cristalline [(8), (9)]. Du zéro absolu à la température $\Theta_F/4$ le rapport ζ reste de l'ordre de 10^{-2}. Tant que la température est comprise entre le zéro absolu et 80°K, les fonctions $\mathcal{E}_{S\tau}$ (11) propres aux oscillations acoustiques approximativement longitudinales et aux oscillations optiques sont, en moyenne, minimes par rapport aux fonctions $\mathcal{E}_{S\tau}$ propres aux oscillations acoustiques approximativement transversales. Donc, le coefficient de dilatation (10) est, pour l'essentiel, déterminé par les produits $(\xi\mathcal{E})_{S\tau}$ relatifs aux oscillations acoustiques approximativement transversales. Comme le facteur moyen, ξ_{AT}, de celles-ci est petit, ces produits sont de même. En conséquence, du zéro absolu à 80°K, le coefficient de dilatation β reste inférieur à 3.10^{-6} pour les cristaux de germanium. Quant aux cristaux de silicium, la moyenne, ξ_{0A}, probablement négative, des limites atteintes quand le vecteur d'onde **S** s'annule par les facteurs $\xi_{S\tau}$ relatifs à toutes les oscillations acoustiques, est très petite en grandeur absolue, beaucoup plus petite que la moyenne négative ξ_{AT} étendue seulement aux oscillations acoustiques approximativement transversales. Donc, lorsque la température s'élève à partir de 0°K, le coefficient de dilatation, probablement négatif à température infiniment basse, décroît d'abord (les fonctions $\mathcal{E}_{S\tau}$ augmentant) jusqu'à 80°K environ, puis croît et s'annule vers 120°K. Car lorsque la température s'élève au-dessus de 80°K, les produits $(\xi\mathcal{E})_{S\tau}$ relatifs aux oscillations acoustiques approximativement longitudinales et aux oscillations optiques augmentent rapidement et deviennent plus grands en module que les produits $(\xi\mathcal{E})_{S\tau}$ relatifs aux oscillations acoustiques approximativement transversales.

Soit Δc l'excès de la chaleur spécifique globale, c, à volume constant, sur sa composante, c_0, qui revient aux oscillations des atomes. Le paramètre de Grüneisen, γ, défini par l'égalité, $\gamma = \beta V/c\varkappa$ a pour expression :

$$(12)\qquad \gamma = \frac{G}{(1+r)(1+\zeta)}; \qquad G = \frac{\sum_{S\tau} (\xi\mathcal{E})_{S\tau}}{\sum_{S\tau} \mathcal{E}_{S\tau}}; \qquad r = \frac{\Delta c}{c_0}.$$

—

Quand la température décroît à partir de $\Theta_F/4$, les fonctions $\mathcal{E}_{S\tau}$ propres aux oscillations optiques et aux oscillations acoustiques approximativement longitudinales deviennent, en moyenne, très petites par rapport aux fonctions $\mathcal{E}_{S\tau}$, propres aux oscillations acoustiques approximativement transversales. Donc, le paramètre de Grüneisen (12) diminue. Et, au-dessous de 80°K, il ne dépend plus, pour l'essentiel, que des fonctions $\mathcal{E}_{S\tau}$ propres aux oscillations acoustiques approximativement transversales. Quand la température tend vers le zéro absolu, le rapport r (12) tend vers zéro ou devient infiniment grand selon que le cristal est pur ou impur (auquel cas, près du zéro absolu, $\Delta c = A\Theta$, A étant une constante) ([14]). Donc, lorsque la température se rapproche du zéro absolu, si le cristal est pur le paramètre de Grüneisen tend vers une limite, γ_0, différente de zéro, déterminée par les limites vers lesquelles tendent les facteurs $\xi_{S\tau}$ propres aux oscillations acoustiques lorsque le vecteur d'onde **S** s'annule, c'est le cas pour les cristaux de germanium sur lesquels Gibbons a mesuré la dilatation, et pour ces cristaux la limite γ_0 est positive; au contraire, si le cristal est impur, le paramètre de Grüneisen tombe à zéro, c'est le cas pour les cristaux de silicium sur lesquels a opéré Gibbons. Leur paramètre de Grüneisen devient négatif, comme le coefficient de dilatation, vers 120°K, passe par un minimum vers 80°K, puis il croît. Car, au-dessous de 80°K, il est déterminé par les facteurs $\xi_{S\tau}$ relatifs aux oscillations acoustiques de basse fréquence, dont le vecteur d'onde **S** est donc très petit; et quand le vecteur d'onde **S** devient très petit, les facteurs $\xi_{S\tau}$, propres aux oscillations acoustiques, diminuent en grandeur absolue, donc le module du rapport G (12) décroît ([15]).

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) D. F. Gibbons, *Phys. Rev.* 112, 1958, p. 136.
(2) T. H. K. Barron, *Phil. Mag.*, 46, 1955, p. 720.
(3) E. Grüneisen, *Handbuch der Physik*, *X*, 1926, p. 1, Verlag von Julius, Springer, Berlin, 1926.
(4) J. Laval, *J. Phys. Rad.* 20, 1959, p. 1 et 449.
(5) J. Laval, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 577.
(6) J. Laval, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 545.
(7) P.-O. Lowdin, *Ark. Mat. Astro. Fys.*, 35 A, 1947, nos 9, p. 1, 30, p. 1.
(8) J. Laval, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 465 et 737.
(9) J. Laval, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2495 et 5469.
(10) B. N. Brockhouse et P. K. Iyengar, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 894; III, 1958, p. 547.
(11) G. Dolling, Symposium on inelastic scattering of neutrons in solids and liquids, Chalk River, Ontario, 10-14 septembre, 1962.
(12) J. Corbeau, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4641.
(13) W. Cochran, *Proc. Roy. Soc.*, A 149, 1959, p. 621.
(14) N. Pearlman, P. H. Keesom, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 398; 124, 1961, p. 698.
(15) W. B. Daniels, *Phys. Rev. Let.*, 8, 1962, p. 3.

(*Collège de France*,
11, *place Marcelin Berthelot*, *Paris*, 5e.)

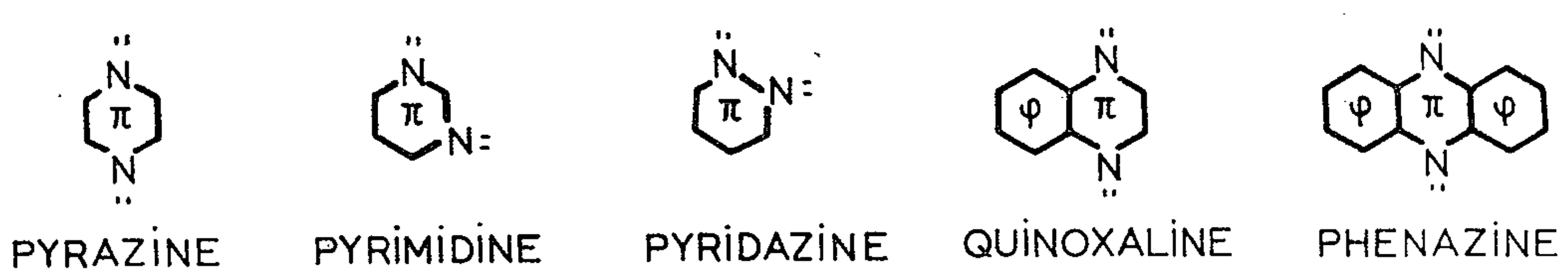
OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Luminescence des diazines en solutions étendues cristallisées à 77°K : transferts intramoléculaires d'énergie entre niveaux triplets.* Note (*) de MM. **Pierre Loustauneau**, **Guy Nouchi** et **Auguste Rousset.**

L'emploi de solvants cristallisés a permis l'obtention de spectres de luminescence finement structurés. Il s'agit, dans tous les cas, d'une émission $T \to S$. La fréquence de la bande (o, o) et la structure vibrationnelle s'expliquent, dans certains cas, par un transfert d'énergie entre les niveaux $T(n \to \pi^*)$ et $T(\pi \to \pi^*)$ d'une même molécule.

Nous avons obtenu des spectres de luminescence de quelques diazines, à partir de leurs solutions étendues ($c_m \simeq 10^{-3}$), cristallisées à 77°K. Ces spectres sont intenses et finement structurés lorsque les solvants utilisés sont les carbures saturés, cyclohexane, pentane-*n* et heptane-*n*, qui ont permis l'obtention de beaux spectres avec les carbures homocycliques correspondants : benzène [1], naphtalène, anthracène [2].

Dans le tableau I nous rappelons les formules des cinq diazines étudiées.

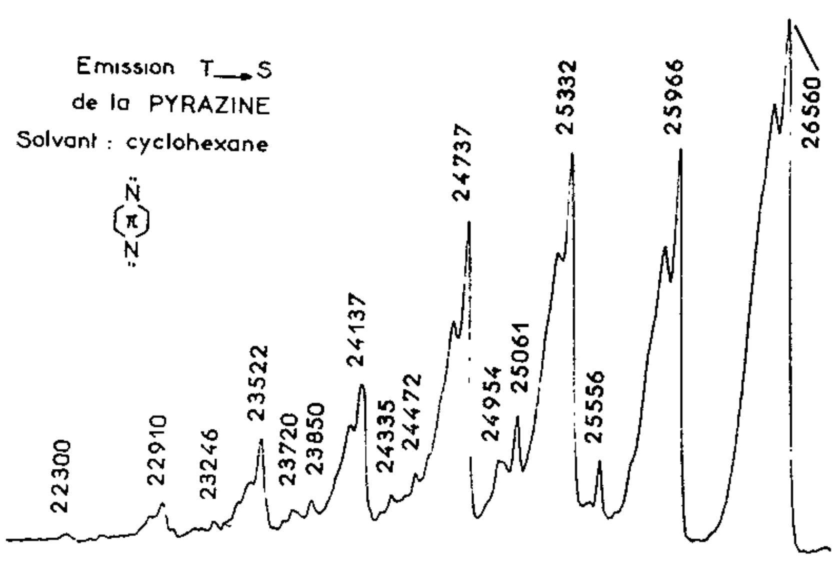
Tableau I.

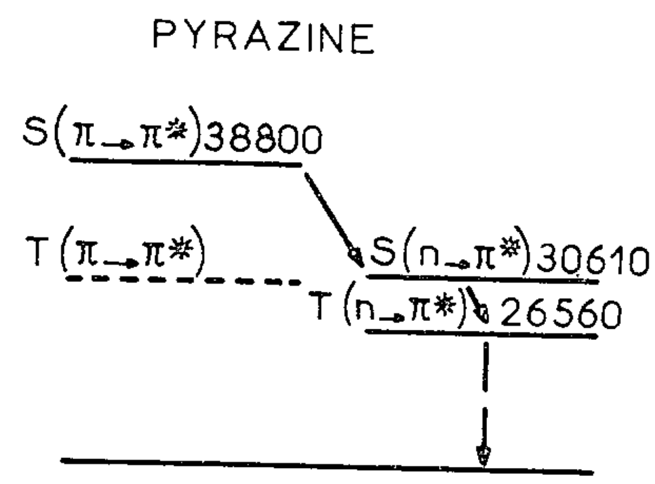


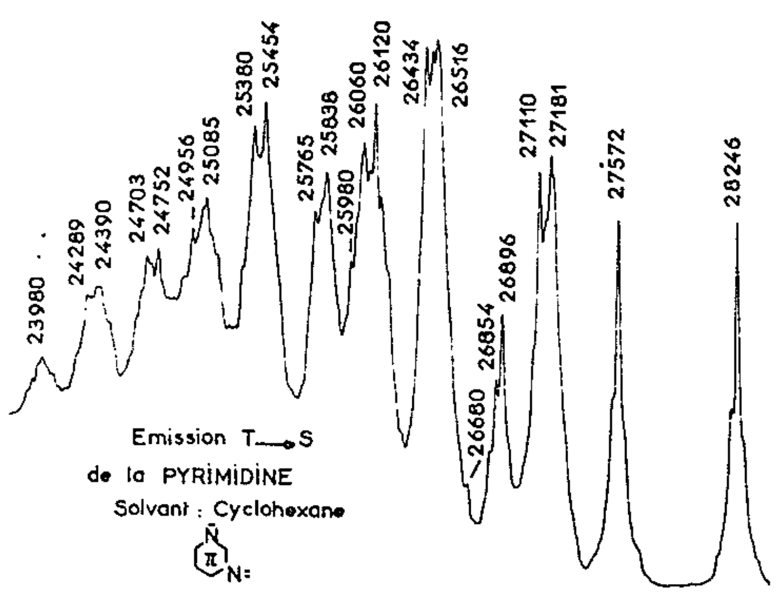
Les enregistrements des quatre spectres obtenus sont reproduits dans la figure 1. Nous n'avons obtenu aucune luminescence d'intensité notable dans l'ultraviolet comme dans le visible avec les solutions de pyridazine dans le cyclohexane.

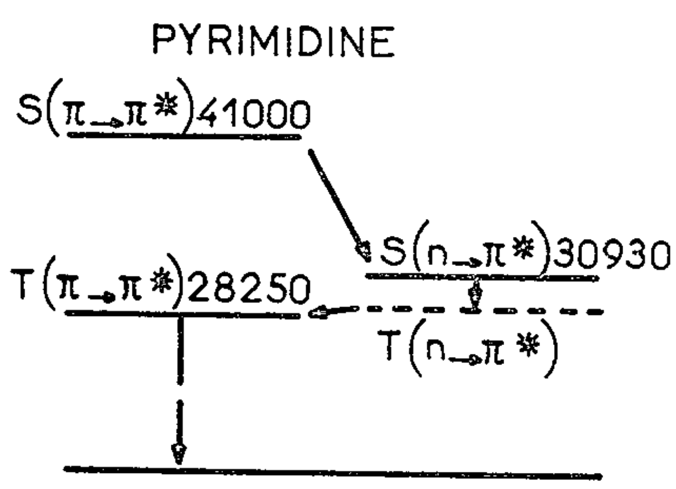
Tous ces spectres sont dus à des transitions $T \to S$ depuis l'état triplet le plus bas jusqu'à l'état fondamental. Leur durée de vie [3] étant supérieure à 5.10^{-3} s, l'emploi d'un phosphoroscope rapide type Becquerel ne réduit sensiblement pas leur intensité et supprime toute lumière parasite.

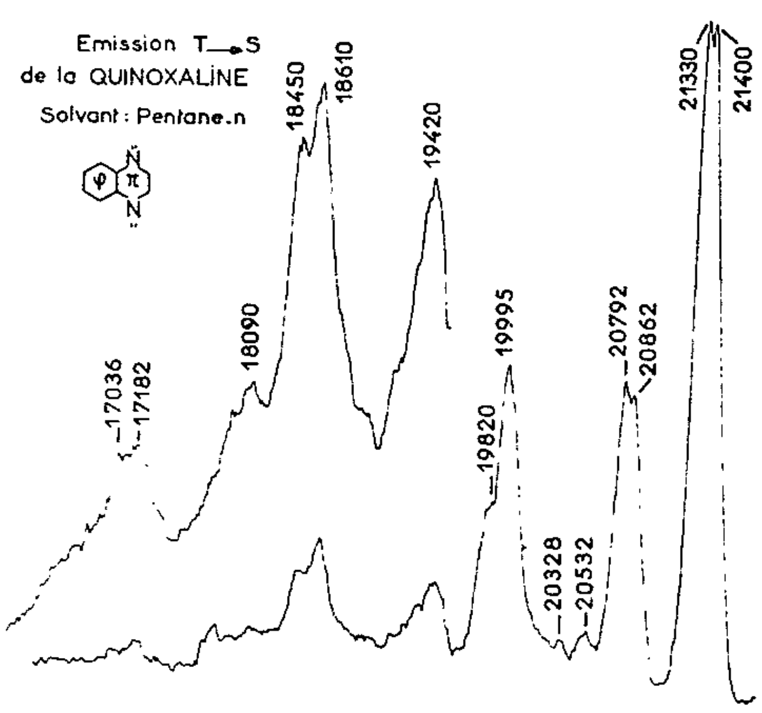
On sait que pour le benzène en solution cristallisée dans le cyclohexane, la structure fine, c'est-à-dire le nombre des raies correspondant à une même bande de vibration, dépend du mode de refroidissement de la solution [[1], [4]]. Nous avons retrouvé des phénomènes analogues avec les solutions, dans le cyclohexane, des diazines monocycliques. Nous avons choisi, pour les enregistrements de la figure 1 les spectres les moins riches en composantes, soit celui obtenu par refroidissement rapide avec la pyrazine, par refroidissement lent avec la pyrimidine.

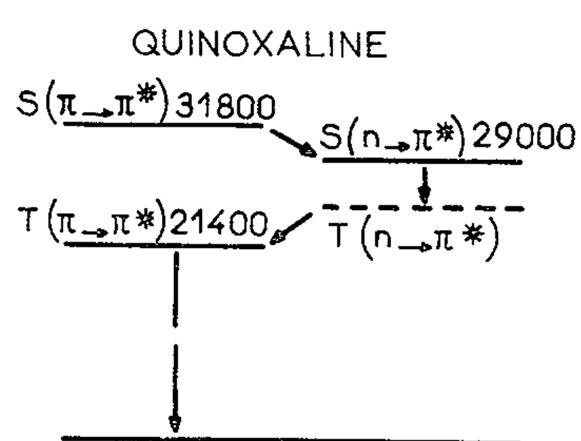

Emission T → S
de la PYRAZINE
Solvant : cyclohexane
22300
22910
23246
23522
23720
23850
24137
24335
24472
24737
24954
25061
25332
25556
25966
26560

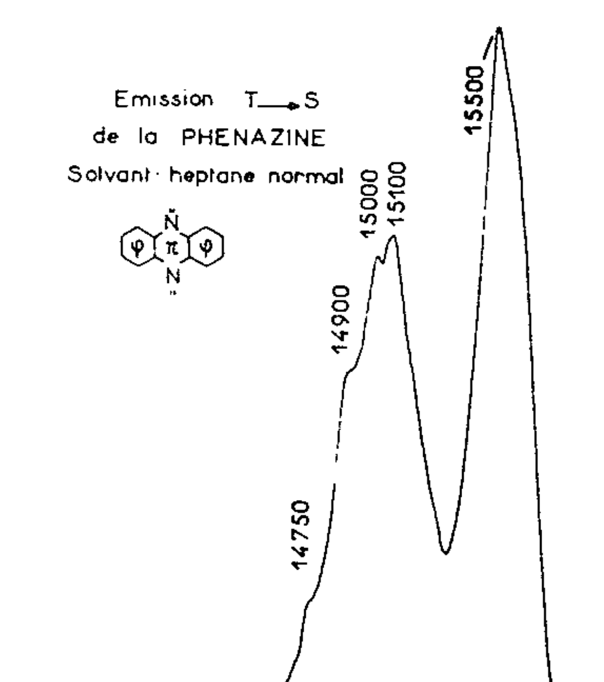

PYRAZINE
S(π → π*)38800
T(π → π*)
S(n → π*)30610
T(n → π*)26560

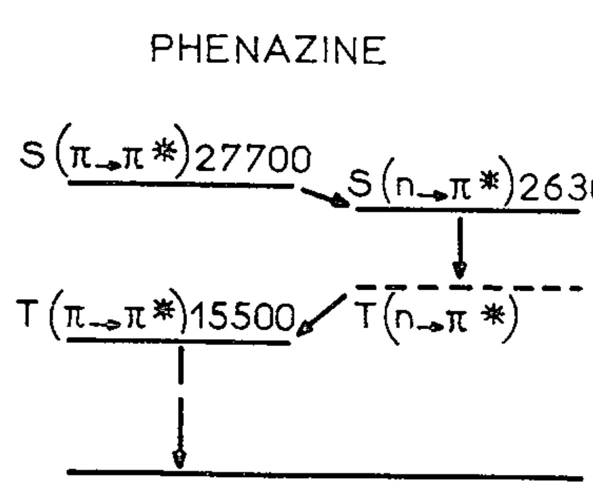

Emission T → S
de la PYRIMIDINE
Solvant : Cyclohexane
23980
24289
24390
24703
24752
24956
25085
25380
25454
25765
25838
25980
26060
26120
26434
26516
26680
26854
26896
27110
27181
27572
28246


PYRIMIDINE
S(π → π*)41000
S(n → π*)30930
T(π → π*)28250
T(n → π*)


Emission T → S
de la QUINOXALINE
Solvant : Pentane.n
17036
17182
18090
18450
18610
19420
19820
19995
20328
20532
20792
20862
21330
21400


QUINOXALINE
S(π → π*)31800
S(n → π*)29000
T(π → π*)21400
T(n → π*)


Emission T → S
de la PHENAZINE
Solvant heptane normal
14750
14900
15000
15100
15500


PHENAZINE
S(π → π*)27700
S(n → π*)26300
T(π → π*)15500
T(n → π*)

TRANSFERTS INTRA-MOLÉCULAIRES D'ÉNERGIE ENTRE NIVEAUX TRIPLETS. — Ce qui caractérise les azines du point de vue des niveaux électroniques les plus bas, c'est la présence de deux niveaux S^* d'origines différentes : l'un $n \rightarrow \pi^*$ résulte du passage d'un électron du doublet libre de l'azote dans le cycle des électrons π du noyau, l'autre $\pi \rightarrow \pi^*$ se rapporte aux électrons π du cycle. Dans le cas des diazines la bande d'absorption liée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ a toujours une fréquence plus basse que celle due à la transition $\pi \rightarrow \pi^+$. Dans ces conditions, quelle que soit la fréquence de l'excitation, les molécules excitées se retrouvent dans l'état $S^* (n \rightarrow \pi^*)$ [5] d'où elles atteignent le niveau triplet correspondant $T (n \rightarrow \pi^*)$ par une conversion totale.

Deux cas peuvent alors se produire suivant que l'énergie du triplet $n \rightarrow \pi^*$ est inférieure ou supérieure à celle du triplet $\pi \rightarrow \pi^*$. Dans le premier cas (pyrazine) c'est à partir du niveau $T (n \rightarrow \pi^*)$ que se produit l'émission, et la structure vibrationnelle est liée à la fréquence du mouvement de déformation symétrique de l'angle C-N-C. Dans le second cas (quinoxaline et phénazine) il se produit la conversion interne $T (n \rightarrow \pi^*) \rightarrow T (\pi \rightarrow \pi^*)$ et c'est en partant de ce dernier niveau que la molécule atteint l'état S normal en émettant les bandes de luminescence. Cette hypothèse d'un « transfert interne » entre deux oscillateurs d'une même molécule avait permis à V. Ermolaev et A. Terenin [6] d'expliquer l'analogie des spectres $T \rightarrow S$ de la phényl-4- benzophénone et du biphényle. On doit donc prévoir des émissions $T \rightarrow S$ analogues, quant à la fréquence de la bande (o, o) et à la structure vibrationnelle, si l'on passe de la quinoxaline au naphtalène et de la phénazine à l'anthracène.

INTERPRÉTATION DE LA STRUCTURE VIBRATIONNELLE. — *Pyrazine.* — La bande (o, o) très forte est en $\nu_0 = 26\,560\ \text{cm}^{-1}$ en bon accord avec le spectre obtenu en solvant vitreux par L. Goodman et M. Kasha [7] et avec l'absorption $T \leftarrow S$ en solution cyclohexanique étudiée par R. C. Hirt [8]. Nous admettrons que cette fréquence caractérise le niveau $T (n \rightarrow \pi^*)$. Les bandes de forte intensité constituent une progression $\nu = \nu_0 - 610\, n$ avec n entier variant de 0 à 7. La fréquence $610\ \text{cm}^{-1}$ correspond à une oscillation symétrique du noyau qui provoque une grande déformation de l'angle C-N-C [9]. La bande en $25\,966\ \text{cm}^{-1}$ correspondant à $n = 1$ échappe à cette classification tant par son intensité que par sa différence de fréquence avec la bande (o, o). Des bandes de bien plus faible intensité se classent en progression de même raison $610\ \text{cm}^{-1}$ mais d'origine ν_0-1006 et ν_0-1490; les fréquences 1006 et $1490\ \text{cm}^{-1}$ correspondent à d'intenses raies Raman ou infrarouge.

Pyrimidine. — La bande en $\nu_0 = 28\,246\ \text{cm}^{-1}$ que nous adoptons pour (o, o) n'est pas la plus intense. Les bandes de forte intensité appartiennent aux trois progressions ν_0-679 n, ν_0-1055-679 n et ν_0-1141-679 n avec $n = 0, 1, 2, 3, 4$. La fréquence $679\ \text{cm}^{-1}$ est celle d'une raie intense en

Raman et en infrarouge, liée à une déformation du noyau hors du plan ([9]). Enfin on observe des bandes dues à la combinaison des fréquences Raman 1065 et 1140. Comme l'énergie du niveau T de départ, ici 28 246 cm^{-1}, est beaucoup plus élevée que dans le cas de la pyrazine, on peut raisonnablement l'envisager comme le niveau T ($\pi \to \pi^*$) du cycle, qui se retrouve en 29 430 cm^{-1} dans le cas du benzène ([1]) et en 29 577 cm^{-1} dans le cas de la pyridine ([10]). Cette hypothèse rend mieux compte du rôle joué par les fréquences du noyau dans le spectre de la pyrimidine et de la similitude des spectres T → S de ce composé et du benzène. Remarquons cependant que la durée de vie $1,8.10^{-2}$ s, très voisine de celle de la pyrazine, est beaucoup plus faible que celle du benzène (7 s).

Quinoxaline. — Le spectre T → S est pratiquement identique à celui obtenu avec le naphtalène en solution cristallisée dans le pentane-*n*. La bande (o, o) est en 21 400 cm^{-1} (21 260 pour la naphtalène). La structure vibrationnelle est liée aux fréquences fondamentales 524, 1380 et 1552 qui ne diffèrent que de quelques cm^{-1} des fréquences Raman du naphtalène. A concentration égale, le spectre de la quinoxaline est plusieurs centaines de fois plus intense que celui du naphtalène. La durée de vie 0,26 s est plus grande que celle des diazines monocycliques (0,02 s) mais dix fois plus faible que celle du naphtalène.

Phénazine. — Les deux bandes intenses obtenues avec l'émulsion photographique 103 *a* F de Kodak se trouvent dans la même région spectrale que les deux premières bandes de l'émission T → S de l'anthracène : 15 500 et 15 100 cm^{-1} au lieu de 14 927 et 14 518 cm^{-1}, mais dans les deux spectres on trouve le même intervalle spectral entre ces deux bandes.

On sait que dans le cas de l'anthracène la probabilité de la conversion $S^* \to T$ est négligeable devant celle de l'émission $S^* \to S$ et qu'en conséquence l'émission T → S est très faible. Au contraire, avec la phénazine comme avec la quinoxaline où les rendements de la conversion $S^* (n \to \pi^+) \to T (n \to \pi^+)$ et du transfert $T (n \to \pi^+) \to T (\pi \to \pi^+)$ sont élevés l'émission T → S est plus intense. La durée de vie de la phénazine 5.10^{-3} s est dix fois plus courte que celle de l'anthracène.

Schémas énergétiques. — Les énergies en cm^{-1} des niveaux T et S reportées sur les schémas de la figure 1 ont été déduites soit de nos mesures d'absorption sur les solutions cristallisées à 77°K (pour les bandes S^*) soit de nos spectres T → S pour certains niveaux T, soit des mesures de R. C. Hirt ([8]), de S. F. Mason ([11]), de L. Goodman et M. Kasha ([7]), soit enfin de considérations théoriques de L. Goodman ([12]).

(*) Séance du 28 octobre 1963.

([1]) Courpron, Meyer, Lochet et A. Rousset, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3549.

([2]) Mlle A. Ciais et Mme Pesteil, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1311; T. N. Bolotnikova, *Izvestia Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 23, 1959, p. 29.

(3) Les mesures de durée de vie ont été faites au Laboratoire sur le montage mis au point par M. André MARTINEZ, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 191 et *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 117 A.

(4) J. D. SPANGLER et H. SPONER, *Spectrochemica Acta*, 17, 1961, p. 1298.

(5) Qu'on excite par la bande $S^* \leftarrow S$, $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$ on observe effectivement la même émission $T \rightarrow S$, mais le rendement est extrêmement faible dans le premier cas. On doit admettre une forte désactivation sans émission liée à une prédissociation des molécules dans l'état S^* ($\pi \rightarrow \pi^*$). Effectivement dans les spectres d'absorption des vapeurs de pyrazine (R. C. HIRT, *Spectrochemica Acta*, 12, 1958, p. 114) et de pyrimidine (F. M. UBER, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 777) les raies sont fines dans la bande $n \rightarrow \pi^*$ et floues dans la bande $\pi \rightarrow \pi^+$.

(6) V. ERMOLAEV et A. TERENIN, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 698.

(7) L. GOODMAN et M. KASHA, *J. Mol. Spectr.*, 2, 1958, p. 58.

(8) R. C. HIRT, *Spectrochimica Acta*, 12, 1958, p. 114.

(9) R. C. LORD, A. L. MARSTON et FOIL A. MILLER, *Spectrochemica Acta*, 9, 1957, p. 113.

(10) D. F. EVANS, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3385.

(11) S. F. MASON, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1240.

(12) L. GOODMAN, *J. Mol. Spectr.*, 6, 1961, p. 109.

(*Laboratoire d'Optique moléculaire
de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

GÉOLOGIE. — *Les variations du niveau stratigraphique du front supérieur de schistosité dans l'Ouest du synclinorium de Dinant.* Note (*) de M. **Paul Fourmarier.**

Les terrains dévoniens et carbonifères du socle paléozoïque de la Belgique, avec leur prolongement dans les pays voisins, se présentent dans des conditions très favorables pour l'étude de la schistosité ou débitage des roches en feuillets généralement obliques à la stratification. Dans ce grand ensemble, le synclinorium de Dinant, compris entre les massifs cambriens de l'Ardenne et le passage en surface de la faille de charriage du Condroz (faille du Midi du Nord de la France), mérite de retenir l'attention, car les plissements hercyniens (varisques) affectent des terrains de composition lithologique variée, dont les plis sont d'amplitude et de forme diverses.

La direction des plis est voisine du parallèle à l'Ouest de la Meuse de Dinant, tandis qu'elle s'oriente approximativement du Sud-Ouest au Nord-Est à l'Est du fleuve.

Des ondulations transversales sont bien apparentes sur une carte géologique d'ensemble : A l'Est de la frontière franco-belge, suivant une ligne méridienne passant par Thuin et Chimay, le Dévonien supérieur est le terme le plus récent affleurant dans l'axe du synclinorium. A l'Ouest, c'est-à-dire dans l'Avesnois, comme à l'Est, dans la direction de Dinant, les plis secondaires s'ennoyent vers l'Ouest d'une part, vers l'Est d'autre part, de telle manière que le Dinantien affleure largement d'un côté comme de l'autre et que les couches inférieures du Namurien sont conservées dans l'axe de quelques synclinaux. La ligne Beaumont-Chimay souligne ainsi le passage d'une zone anticlinale séparant deux synclinaux transversaux, celui de l'Avesnois d'une part, celui de la Meuse, du Hoyoux et de l'Ourthe, d'autre part.

A l'Est de l'Ourthe, le Dinantien disparaît par suite de la présence d'un autre anticlinal transversal dans l'axe duquel s'étend le Cambrien-Trémadocien (massif de Stavelot). Au-delà de celui-ci, il revient au jour du fait de l'ennoyage est des plis du massif de la Vesdre, prolongement nord-oriental du synclinorium de Dinant.

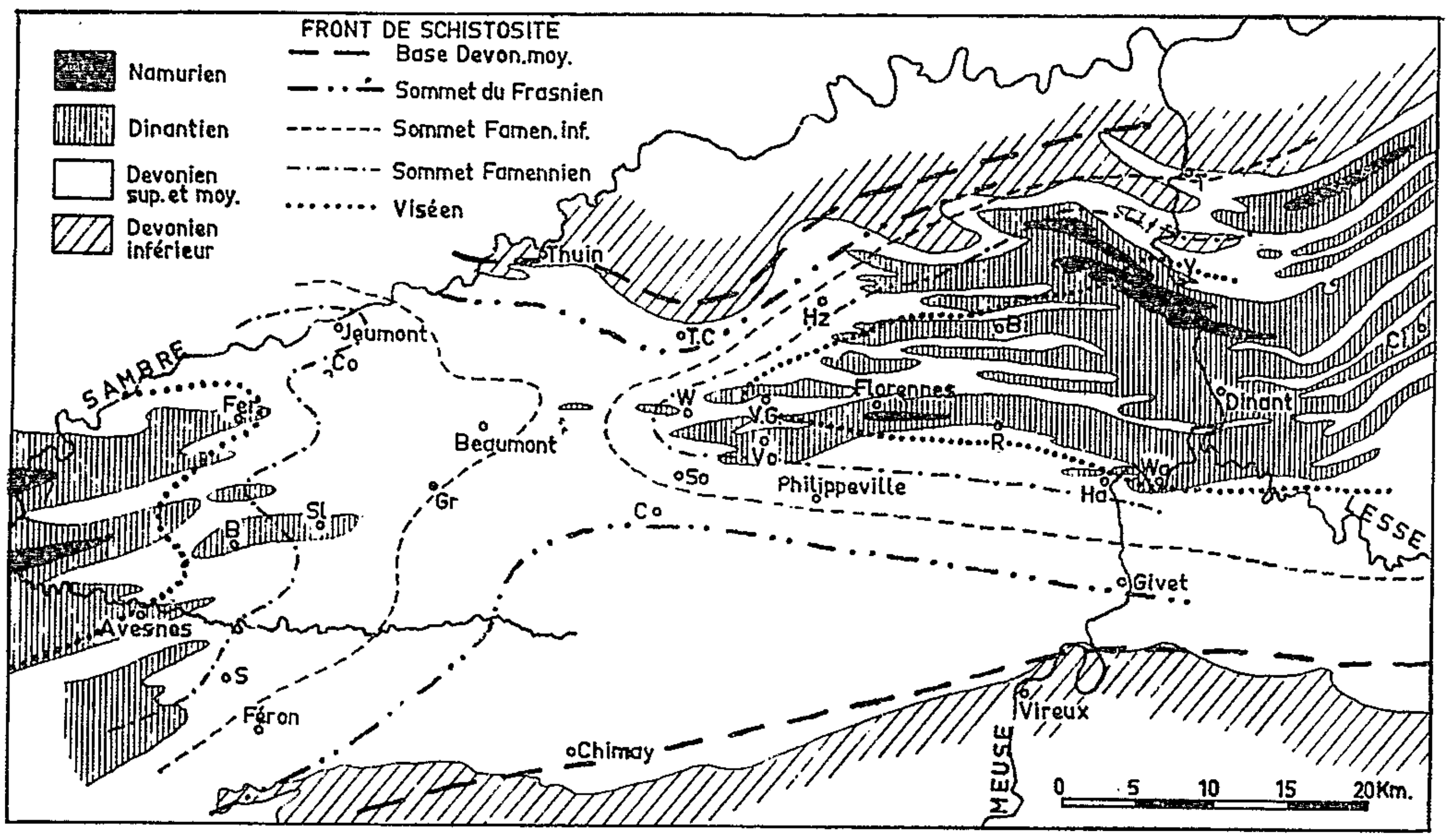
On est tout naturellement porté à croire que ces mouvements transversaux, comme les plis longitudinaux, ont pris naissance après l'achèvement de la sédimentation dans une aire géosynclinale. Cependant l'étude de la schistosité conduit à envisager ce problème sous un jour assez différent.

Dans un travail antérieur [1], j'ai eu l'occasion de montrer que le front de schistosité dans le Dévono-Carbonifère de l'Ardenne ne coïncide pas avec un niveau stratigraphique constant. Dans la coupe subméridienne de la vallée de la Meuse, par exemple, il passe du Couvinien près de

Vireux au sommet du Tournaisien et, sporadiquement, à la base du Namurien dans la partie axiale du synclinorium; par contre, sur le flanc nord de ce grand pli, il s'établit à hauteur du Famennien moyen et même plus bas à l'approche du passage du charriage du Condroz.

J'en ai conclu qu'avant le plissement hercynien, les formations post-dévoniennes atteignaient leur puissance maximale dans la région de Dinant-Ciney.

Par après, je me suis efforcé de tracer l'allure probable du front de schistosité sur la carte géologique (²). Pour deux niveaux distincts j'ai admis un tracé en courbe fermée épousant grossièrement la forme de



Allure approximative du front supérieur de schistosité
dans le Paléozoïque de l'Avesnois et de l'Entre-Sambre-et-Meuse.

B, Beugnies; Bi, Biesmerée; C, Cerfontaine; Ci, Ciney; Co, Colleret; Fer, Ferrières-la-Petite; Gr, Grandrieu; Ha, Hastière; Hz, Hanzinne; R, Rosée; S, Sains; Sl, Solre-le-Château; So, Soumoy; T, Tailfer; T. C., Thy-le-Château; Vo, Vogenée; W, Walcourt; Wa, Waulsort; Y. G., Yves-Gomezée; Y, Yvoir.

l'extension maximale du Carbonifère. On a ainsi l'impression que l'épaisseur des formations post-dévoniennes variait, à l'origine, non seulement suivant le méridien mais aussi suivant la direction générale du plissement, son maximum se trouvant à l'intersection des deux axes synclinaux longitudinal et transversal. Par contre elle s'avère moindre à l'endroit des aires anticlinales transversales, tant à l'Est qu'à l'Ouest.

Ces données acquises, il était intéressant de rechercher comment se présente le front supérieur de schistosité à l'endroit du synclinal transversal qui s'amorce entre Féron et Jeumont et qui se marque par la présence du Carbonifère dans l'Avesnois, synclinal transversal dont le versant oriental est seul visible en surface. Avec l'aide de mes distingués collaborateurs, MM. W. Van Leckwijck et R. Conil, j'ai parcouru cette

région. Son étude est malheureusement difficile par la rareté des affleurements et le mauvais état de beaucoup d'entre eux.

L'exposé des résultats de ces recherches et des conclusions qui s'en dégagent fait l'objet de la présente Note.

1. Les tranchées de la voie ferrée Hirson-Aulnoye entre Féron et Sains sont creusées dans les schistes avec niveaux psammitiques et bancs calcaires de l'étage famennien. Les termes les plus anciens affleurent au Sud, les plus récents, proches du sommet de l'étage, sont au Nord.

A la gare de Sains on peut observer avec quelque précision le passage du front de schistosité qui se trouve là dans le haut de l'étage; dans les tranchées plus méridionales, les schistes sont dépourvus de tout clivage oblique. Il faut en conclure que, du Nord au Sud, ce front descend progressivement dans la série stratigraphique.

2. A Avesnelles, au Sud d'Avesnes, le front supérieur de schistosité passe au sommet du Famennien, car on note à ce niveau un peu de clivage oblique, très rudimentaire, dans certains bancs de schiste.

Par contre, à la halte de Saint-Hilaire, située au Nord-Ouest d'Avesnes, de même que dans une tranchée de la voie ferrée un peu au-delà, la schistosité est très développée dans les schistes T n 2 a (schistes *à Spiriferellina*); le front de schistosité passe, en réalité, plus haut que ce niveau, mais je ne puis pas préciser davantage à cause de la nature entièrement calcaire des assises supérieures.

3. Entre Beugnies et Dimont situé un peu au Nord, les schistes du Strunien, comme ceux de la partie supérieure du Famennien, montrent une schistosité oblique, parfois rudimentaire, il est vrai; ces roches sont au-dessous du front de schistosité.

Un affleurement du Famennien assez défectueux à la ferme de Walinsart, montre une schistosité fruste dans certains bancs.

4. A Ferrière-la-Petite les schistes du niveau T n 2 a se clivent très nettement en feuillets minces obliques à la stratification. On notera que cette localité se trouve à l'endroit d'un synclinal secondaire où le Dinantien atteint son plus grand développement; c'est vraisemblablement là que le synclinorium de Dinant a la profondeur la plus grande.

5. La région de Colleret et de Jeumont fait déjà partie du flanc nord du synclinorium de Dinant. A Colleret affleure le Famenien inférieur dont les schistes se débitent en longues baguettes, indice de la proximité du front de schistosité.

Près de Jeumont, les schistes situés sous les grès de Cerfontaine (Famennien supérieur) exploités dans la grande carrière de Watissart sont caractérisés par une schistosité grossière mais on voit aussi un clivage non moins grossier dans des schistes à nodules calcaires situés au-dessus de la masse exploitée. Il n'est pas douteux que la nature de la roche a joué un rôle; on sait que les schistes calcareux se clivent plus aisément

que les autres. J'ajouterai que, suivant P. Dumon ([3]), les roches du Givetien affleurant à Jeumont sont sous le front supérieur de schistosité. On peut donc penser que ce front passe ici vers le sommet du Famennien.

Les variations ainsi relevées dans le niveau stratigraphique atteint par le front supérieur de schistosité dans la coupe Féron-Jeumont sont à mettre en parallèle avec celles que j'ai notées dans une coupe subméridienne passant à environ 20 km à l'Est.

6. Près de Chimay, le front se situe dans le Couvinien; il est à la base du Famennien à Froid-Fontaine et près de Cerfontaine; il passe dans le Famennien inférieur avant d'atteindre Soumoy situé à 2 km au Nord; j'ai noté sa présence au sommet du Famennien inférieur à Grandrieu, au Sud-Ouest de Beaumont.

7. Au Nord de cette ville, à Thirimont il est encore approximativement à ce niveau; plus au Nord encore, à Biesme-sous-Thuin, il descend au niveau de la base du Dévonien moyen (Couvinien). Il est à remarquer, à ce propos, que le front supérieur de schistosité s'établit là au même niveau stratigraphique qu'aux environs de Chimay, sur le versant sud du synclinorium.

C'est certainement à l'endroit de l'axe Chimay-Beaumont-Thuin que le front supérieur de schistosité descend le plus bas dans la série stratigraphique. Dès qu'on se porte vers l'Ouest, il atteint un niveau plus élevé comme je l'ai montré dans la coupe de l'Avesnois. Il en est de même lorsqu'on envisage une région un peu plus orientale. C'est ainsi qu'à Walcourt et à Fanioul (Yves Gomzée) le front de schistosité est déjà monté au niveau du Tournaisien, tandis qu'immédiatement au Nord et à l'Ouest de ces localités il redescend rapidement dans le Famennien inférieur (Thy-le-Château).

J'ai rappelé ci-avant que la situation est la même dans la vallée de la Meuse, mais la progression y est plus rapide, car à Vireux, sur le flanc sud du synclinorium, le front est dans le Couvinien, comme à Chimay situé à peu près sur le même parallèle; à Hastière, par contre, il est déjà au-dessus du Dévonien. Il n'en est pas moins vrai que, dans une coupe comme dans l'autre, la schistosité monte le plus haut dans la série stratigraphique à l'emplacement de la zone axiale du synclinorium de Dinant. La subsidence était, par conséquent, la plus marquée suivant cette même zone, du moins à partir du Dévonien supérieur.

Sur la carte annexée à cette Note, j'ai tracé de façon approximative l'allure du front supérieur de schistosité. Les particularités décrites ci-avant sont ainsi bien mises en évidence : le front supérieur de schistosité s'abaisse dans la série stratigraphique à l'endroit des anticlinaux transversaux et s'élève à l'emplacement des synclinaux transversaux ainsi que je l'avais indiqué dans un travail antérieur ([2]).

Conclusions. — 1. Les observations sur les variations du niveau stratigraphique auquel atteint le front supérieur de schistosité dans l'Avesnois montrent que, dans le synclinal transversal s'étendant à l'Ouest de la frontière franco-belge, la situation est très semblable à celle signalée dans la partie mosane du synclinorium de Dinant. Je crois pouvoir compléter ainsi la première ébauche esquissée en 1959 (*voir* la carte).

Durant le Carboniférien (Houiller et Dinantien) la sédimentation fut plus active à l'emplacement des synclinaux transversaux qu'à l'endroit des zones anticlinales qui les séparent; cela revient à dire que la subsidence était plus marquée dans les premiers que dans les secondes.

2. Une conclusion identique s'impose pour les plis longitudinaux, car le front de schistosité descend dans la série stratigraphique lorsqu'on s'éloigne des limites entre lesquelles s'étend la Dinantien et le Houiller (Namurien).

3. Les traits les plus saillants de la carte géologique dans l'étendue du synclinorium de Dinant ne sont pas uniquement la conséquence du plissement; ils étaient déjà amorcés pendant la sédimentation; les aires synclinoriales longitudinales comme transversales si apparentes sur la carte géologique sont d'anciennes zones de subsidence maximale durant la sédimentation de la partie supérieure du Dévono-Carbonifère. J'ai déjà émis cette opinion en 1954 dans la notice nécrologique consacrée à la mémoire d'E. de Margerie [4] (*voir* p. 287 de cette notice).

Il me suffira de rappeler encore ici que le synclinorium de Dinant se prolonge vers le Nord-Est par le massif de la Vesdre. Là encore on note des variations marquées dans la hauteur stratigraphique du front supérieur de schistosité, qui s'abaisse nettement à l'endroit où passe l'anticlinal transversal souligné par le massif Cambrien de Stavelot.

Je me garderai bien de vouloir ériger ces conclusions en règle générale. L'exemple particulier décrit mérite cependant de retenir l'attention; il serait intéressant de tenter une comparaison avec d'autres régions où la disposition des terrains est du même modèle.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) P. FOURMARIER, *Bull. Cl. Sc. Acad. roy. Belg.*, Bruxelles, 5e série, 39, 1953.

(2) P. FOURMARIER, *Rev. gen. sciences pures et appl.*, Paris, 66, 1959.

(3) P. DUMON et M. GULINCK, *Bull. Soc. belge, Géol.*, Bruxelles, 64, fasc. 2, 1955.

(4) P. FOURMARIER, *Bull. Soc. géol. Fr.*, Paris, 6e série, 4, 1954.

GÉODÉSIE. — *Les ondulations du géoïde et l'équilibre isostatique.* Note (*) de M. **Jean Lagrula**.

On sait [1] que des anomalies isostatiques locales, même importantes, peuvent être compatibles avec l'équilibre, car elles sont le fait de masses superficielles dont la compensation interne exerce, à la surface du globe, une attraction pratiquement nulle.

L'interprétation est différente lorsqu'il s'agit d'anomalies régionales : plus la surface intéressée est vaste, et plus l'attraction des masses de compensation tend à égaler, en valeur absolue, celle des masses à compenser : de sorte qu'il n'y a aucun espoir de supprimer de telles anomalies par une « correction géologique ». On est alors tenté d'invoquer des déséquilibres et d'en déduire des limites inférieures du coefficient de rigidité de l'écorce terrestre dans la région considérée [2]. Il revient au même de conclure que l'équilibre n'est pas local (Airy), mais comporte (Vening-Meinesz) un notable degré de régionalité.

De telles hypothèses mettent hors de cause le substratum de l'écorce, le « manteau » comme on dit actuellement. Or nous savons, par la séismologie [3], que le manteau est hétérogène (tangentiellement; les variations radiales n'entrent pas ici en ligne de compte). Il est donc loisible d'y situer l'interprétation de certaines anomalies, avec d'autant plus de vraisemblance que ces anomalies sont plus régionales.

Étant donnée une Terre en parfait équilibre suivant Airy et dont le géoïde isostatique soit un ellipsoïde de révolution, imaginons qu'une énorme météorite ait pénétré profondément, grâce à sa densité élevée, dans le manteau de cette Terre. Une fois réajustées les perturbations produites par une telle intrusion, des gravimétristes noteraient une anomalie positive régionale et en déduiraient, par la formule de Stokes, une bosse du géoïde isostatique par rapport à l'ellipsoïde initial. En l'absence de traces de la météorite, ils seraient tentés d'incriminer un déséquilibre et d'en conclure une valeur fortement exagérée du coefficient de rigidité de l'écorce.

Il semble plus judicieux de situer à grande profondeur les principales irrégularités du champ de la pesanteur (celles qui correspondent aux premiers termes, même tésséraux, du développement en fonctions sphériques du potentiel anomalique). La surface extérieure de la Terre ne diffère que par de petits détails de la figure théorique d'équilibre d'une masse fluide en rotation; des hétérogénéités tangentielles du manteau vont-elles remettre en cause l'œuvre de Clairaut et de ses successeurs ? On n'a pas à le craindre, étant donnée la grande viscosité actuelle des couches intéressées. Certes le rôle éventuel de météorites de gros calibre est très discuté (comme dans le cas des cratères lunaires), et une conclusion

scientifiquement valable à leur égard, dans un sens ou dans l'autre, ne semble pas actuellement possible. Aussi ne faut-il pas voir, dans le choix d'un tel exemple, l'identification obligatoire du noyau terrestre avec un rassemblement de météorites et d'astéroïdes. Mais la présence d'un corps étranger est le phénomène le moins choquant qu'on puisse évoquer pour expliquer les hétérogénéités sans abimer la théorie de Clairaut.

Les théories récentes concernant les « désordres » superficiels de notre planète (océans, continents, etc.) manifestent une prédilection pour une origine strictement interne. C'est le cas des courants de convection, et de la Terre en expansion ([4]). En négligeant ainsi de prendre en considération les relations de notre globe avec le reste de l'univers, on risque d'omettre des facteurs essentiels de son évolution; des phénomènes « profonds » peuvent avoir une origine externe : cela semble évident en géomagnétisme, mais la trajectoire interne d'une météorite peut engendrer des courants de convection, comme des variations de la température extérieure peuvent ([5]), en liaison avec des mouvements tangentiels ([6]), avoir des conséquences tectoniques.

En tous cas les ondulations du géoïde, quelle que soit leur origine, sont compatibles avec un équilibre isostatique à faible degré de régionalité.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

([1]) J. Lagrula, *Nouvelles études gravimétriques* (IIe partie) (*Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 1961, p. 332 et suiv.

([2]) J. Lagrula, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2951.

([3]) Kenneth-L. Cook, *Additional evidence of the Mantle-Crust Mix and Latéral Inhomogeneity in the Uppermost Part of the Earth's Mantle* (*Upper Mantle Symposium*, Berkeley, 1963).

([4]) L. Egyed, *A New Dynamic Conception of the Internal Constitution of the Earth* (*Sonderdruck Aus der Geologischen Rundschau* Band 46, Stuttgart, 1957).

([5]) J. Lagrula, *Comptes rendus*, 229, 1949.

([6]) Ch. Hapgood, *Les mouvements de l'écorce terrestre*, Bibliothèque Scientifique, Payot, 1962.

(*Institut de Météorologie et de Physique du Globe de l'Algérie*, B. P. n° 1296, *Alger*, *R. P.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Récursive insolubilité de l'équation générale de diagonalisation de deux monomorphismes de monoïdes libres $\varphi x = \psi x$.* Note (*) de M. Yves Lecerf, présentée par M. André Lichnerowicz.

Utilisant les résultats d'une Note précédente ([3]), on démontre une conjecture de Schützenberger rattachant le problème des correspondances de Post, et celui du « Tag », à des problèmes de diagonalisation d'homomorphismes de monoïdes libres.

1. Ensemble des solutions de l'équation $\varphi x = \psi x$.

a. Une conjecture de Schützenberger (rappel). — Soient deux monoïdes libres non triviaux $A^\dagger$ et $S^\dagger$. Schützenberger a conjecturé que le problème de la recherche de solutions non triviales $x \in A^\dagger$ pour l'équation de diagolisation $\varphi x = \psi x$, où φ et ψ sont deux monomorphismes quelconques de $A^\dagger$ dans $S^\dagger$, est récursivement insoluble. On va démontrer ici cette conjecture.

b. Bijection sur les solutions de $w = \theta w$ (rappel). — Une précédente Note ([3]), dont on garde ici les notations, définit des « isomorphismes de codes » θ, ainsi qu'une bijection des solutions de $\varphi x = \psi x$ sur celles de $w = \theta w$. ([3]) définit aussi des « machines de Turing réversibles » dont on utilisera les propriétés. ([3]) rappelle en quoi la conjecture de Schützenberger sur $\varphi x = \psi x$ renforce un résultat de Post ([6]) et un résultat de Minsky ([4]).

c. Propriétés de l'ensemble des solutions de $\varphi x = \psi x$; de $w = \theta w$; de $w = \theta^n w$. — e_A est la solution triviale de $\varphi x = \psi x$, car on a $\varphi e_A = e_S$ et $\psi e_A = e_S$. Par concaténation dans $A^\dagger$, un ensemble quelconque de solutions non triviales engendre un ensemble infini de solutions. Soit X l'ensemble (éventuellement vide) des solutions distinguées, c'est-à-dire non produits de solutions non triviales. Un mot quelconque de $A^\dagger$ admet au plus une factorisation en solutions distinguées (et exactement une s'il est solution). L'ensemble des solutions étant $e \cup X \cup X^2 \ldots$, on dira que c'est un sous-monoïde libre $X^\dagger$ de $A^\dagger$. Passons maintenant à l'équation $w = \theta w$; l'ensemble de ses solutions est image, par φ ou ψ indifféremment, de $X^\dagger$, et a les mêmes propriétés, qu'on peut du reste généraliser au cas de l'équation $w = \theta^n w$.

d. Lemme 1 (Schützenberger) ([9]). — *Pour les systèmes* $(S^\dagger, \theta)$ *où il existe dans* $S^\dagger$ *des mots d, u, f tels que $\theta(d) = du$ et que $\theta(\theta^n(u) f) = f$, avec $n \in N$, l'équation $w = \theta w$ a toujours la solution non triviale*

$$w = du\,\theta(u)\,\theta^2(u)\,\ldots\,\theta^n(u) f;$$

d'où également une solution pour $\varphi x = \psi x$ telle que $\theta = \psi\varphi^{-1}$.

2. Facteurs a gauche des solutions de $\varphi x = \psi x$ et de $w = \theta w$.

a. Facteurs, facteurs à gauche, facteurs à droite (rappel). — On dit de deux mots u et v d'un monoïde libre F^{+} que u est facteur de v s'il existe y_1, $y_2 \in F^{+}$ tels que $v = y_1 u y_2$. Si $v = e_1 u y_2$, u est dit facteur à gauche de v, et le reste y_2 obtenu en coupant u de v se note par abus de langage $u^{-1} v$. Une manière de dire que u est facteur à gauche de v consiste à dire que $u^{-1} v$ a un sens. Par facilité de langage enfin, on dira que u est facteur à gauche des (ou d'une) solutions non triviales d'une équation, en sous-entendant la restriction : s'il en existe. Des définitions analogues concernent les « facteurs à droite ».

b. Premier générateur obligé des solutions de $\varphi x = \psi x$. — Si une solution non triviale au moins existe, soit x celle-ci, avec $\varphi x = \psi x = w$, elle admet comme facteur à gauche un certain générateur a_{i_0} de A^{+} tel que $(\varphi a_{i_0})^{-1} w$ et $(\psi a_{i_0})^{-1} w$ ont tous deux un sens, donc tel que l'une au moins des deux expressions $(\varphi a_{i_0})^{-1} \psi a_{i_0}$ et $(\psi a_{i_0})^{-1} \varphi a_{i_0}$ ait un sens. Seuls, dans l'ensemble A des a_i, ceux possédant cette propriété sont des débuts possibles pour x. S'il n'en existe qu'un, soit a_{i_0}, c'est pour x un premier générateur obligé, et toute solution de $w = \theta w$ a comme facteurs à gauche obligés φa_{i_0} et ψa_{i_0}.

c. Symboles de scansion, et facteurs à gauche obligés pour les solutions de $w = \theta w$. — Appelons ensemble des symboles de scansion terminale pour le code φ (A), l'ensemble, éventuellement vide, de ceux des générateurs de S^{+} qui n'apparaissent jamais autrement qu'en fin de mot dans les φa_i. La Note ([3]) donne un exemple de code φa_i pour lequel un symbole ν est scansion terminale. On montre facilement la propriété suivante : Si u est facteur à gauche des (ou d'une) solutions de $w = \theta w$, et que le dernier symbole de u est une scansion terminale φ (A), alors, θu est aussi facteur à gauche des (ou de la) solutions de $w = \theta w$.

d. Lemme 2. — *Dans le cas de systèmes (S^{+}, φA, ψA, $\theta = \psi\varphi^{-1}$) où un certain mot $d \in S^{+}$ est un facteur à gauche obligé des solutions non triviales (éventuelles) de l'équation $w = \theta w$, où l'on a $\theta u = du$, et où les mots d, u, θu, ..., $\theta^p u$, ... si grand soit $p \in N$, finissent tous par un symbole de scansion terminale pour le code φA, l'ensemble des solutions non triviales est vide.*

Preuve. — S'il existait une solution non triviale w, elle aurait comme facteur à gauche d, donc aussi, d'après la propriété des scansions, θd, c'est-à-dire du, donc aussi $\theta(du)$, c'est-à-dire $du\,\theta(u)$, et ainsi de suite, si bien que w ne pourrait avoir une longueur bornée.

3. Récursive insolubilité de $w = \theta w$ et $\varphi x = \psi x$.

a. Lemme 3. — *A tout isomorphisme de codes θ_1 on peut associer un autre isomorphisme de codes θ_2 de façon que $\theta_1 = \theta_2^2$, et de façon que si deux mots y et z sont tels que $y = \theta_2^p z$, avec p entier naturel impair, ils n'ont aucun facteur commun.*

Preuve. — Soit $S_1^\dagger$ le monoïde libre sur lequel θ_1 est défini par des relations $\{ \overline{m}_{\varphi,i} \to \overline{m}_{\psi,i} \}_{i \in I}$ et soit $\overline{S}_1 = \{ \overline{s}_j \}_{j \in J}$ l'ensemble des générateurs de $S_1^\dagger$. Considérons un ensemble $S_2 \supset \overline{S}_1$, de cardinalité double de celle de $\overline{S}_1$, avec $S_2 = \overline{S}_1 \cup \overline{\overline{S}}_1$, où $\overline{S}_1$ et $\overline{\overline{S}}_1$ sont disjoints, et tel qu'il y ait une bijection $\overline{s}_i \to \overline{\overline{s}}_i$ entre les éléments de $\overline{S}_1$ et ceux de $\overline{\overline{S}}_1$, qu'on dira opposés par leur « parité ». Soit $S_2^\dagger$ le monoïde libre engendré par S_2. Si tous les générateurs d'un mot de $S_2^\dagger$ ont même parité, on peut parler de « parité de ce mot » et la noter par surlignage. A tout mot $\overline{y}$ de $S_1^\dagger \subset S_2^\dagger$ on peut associer $\overline{\overline{y}} \in S_2^\dagger$ de parité opposée. Considérons maintenant l'isomorphisme de codes θ_2 défini par l'ensemble des relations $\{ \overline{m}_{\varphi,i} \to \overline{\overline{m}}_{\psi,i}$ et $\overline{\overline{m}}_{\psi,i} \to \overline{m}_{\psi,i} \}_{i \in I}$. Il répond à la question.

b. Théorème 1. — *Il est possible d'associer à une machine de Turing universelle* $\{ \mathrm{MT}_i \}_{i \in I}$ *et à l'ensemble* $\{ \overline{\nu}_j \}_{j \in J}$ *des configurations initiales possibles pour elle, une famille d'isomorphismes de codes* $\{ \theta_{ij} \}_{i \in I, j \in J}$, *de façon que toute équation* $w = \theta_{ij} w$ *ait des solutions non triviales si, et seulement si, partant de* $\overline{\nu}_j$, *la machine* MT_i *doit stopper.*

Preuve. — De la Note précédente [3], il résulte qu'à tout couple $\overline{\nu}_j$, MT_i, on peut associer une machine réversible $\mathrm{R}(\mathrm{MT}_i)_\rho$ qui, partant de la configuration initiale $\overline{\lambda \nu_j \mu} \overline{\nu}$, passe toujours par des configurations du type $\overline{\lambda} \overline{y} \overline{\nu}$ si, partant de $\overline{\nu}_j$, MT_i ne stoppe pas; et passant par la configuration $\overline{\lambda'} \overline{\nu}_j \overline{\mu} \overline{\nu'}$ si, et seulement si, partant de $\overline{\nu}_j$, MT_i stoppe. En outre, $\overline{\nu}$ est un symbole de scansion terminale pour l'isomorphisme de codes $\theta_{1,i}$ associé à $\mathrm{R}(\mathrm{MT}_i)_\rho$. A tout $\theta_{1,i}$, le lemme 3 permet d'associer un isomorphisme $\theta_{2,i}$. Considérons maintenant $\theta_{i,j}$ défini par l'ensemble des relations de $\theta_{2,i}$, augmenté des relations suivantes :

$$\{ d \to d\,\overline{\lambda \nu_j \mu \nu}\,; \qquad \overline{\lambda' \nu_j \mu \nu'}\, f \to f \},$$

où d et f sont des symboles n'apparaissant pas autre part. θ_{ij} répond à la question. Car, les mots définissant $\theta_{2,i}$ ne peuvent fournir aucun début (lemme 3), de sorte que d est facteur à gauche obligé des solutions non triviales éventuelles de $w = \theta_{i,j} w$. Si, partant de ν_j, la machine MT_i ne stoppe pas, alors, pour tout $p \in \mathrm{N}$, $\theta_{ij}{}^p(d)$ se termine par $\overline{\nu}$ ou par $\overline{\overline{\nu}}$, c'est-à-dire par une scansion terminale, et l'on peut appliquer le lemme 2. Si, partant de ν_j, MT_i stoppe, alors, il existe $p \in \mathrm{N}$ tel que $\theta_{ij}{}^p(d) = \overline{\lambda'} \overline{\nu}_j \overline{\mu} \overline{\nu'}$, et l'on peut appliquer le lemme 1.

c. Théorème 2. — *L'équation* $\varphi x = \psi x$, *où* φ *et* ψ *sont des monomorphismes de monoïdes libres est, mise à part sa solution triviale, récursivement insoluble. L'ensemble des couples* φ, ψ *pour lesquels cette équation a une solution non triviale est récursivement énumérable, mais non récursif.*

d. COROLLAIRE. — *L'ensemble des isomorphismes de codes* θ *pour lesquels l'équation* $w = \theta w$ *a une solution non triviale est récursivement énumérable, mais non récursif.*

4. GÉNÉRALISATION.

a. Rappel. — Dans la Note précédente, on a montré que l'équation $w = \theta^n w$ avec $n \in N$ est récursivement insoluble en n.

b. THÉORÈME 3. — *L'équation* $w = \theta^k w$, *où* θ *est un isomorphisme de codes et où* $k \in N$, *est, mise à part sa solution triviale, récursivement insoluble en* w. *L'ensemble des isomorphismes de codes pour lesquels cette équation a une solution en* w *non triviale est récursivement énumérable, mais non récursif.*

Preuve. — On généralise d'abord le lemme 1, en prenant pour conditions : $\theta^k d = du$ et $\theta^k(\theta^{kn}(u) f) = f$, et en donnant la solution $du\theta^k(u)\ldots\theta^{nk}(u)f$. On généralise ensuite le lemme 2 en y remplaçant θ par θ^k.

Pour généraliser le lemme 3, on lui fait associer à tout θ_1 un θ_{k+1} à $k+1$ parités différentes. Puis on procède comme dans la démonstration du théorème 1. A tout $\theta_{1,i}$ on associe le $\theta_{k+1,i}$ correspondant, complété des relations : $d \to d_1 \to \ldots \to d_{k-1} \to d\overline{\lambda \varphi_j \mu \nu}$, ...

5. AUTRES DÉMONSTRATIONS DU THÉORÈME 1. — On peut démontrer le théorème 1 en donnant directement des isomorphismes de codes aptes à simuler une machine de Turing universelle, sans leur imposer d'être la représentation d'une machine de Turing réversible; et même, prendre des isomorphismes de codes aptes à simuler une machine de Minsky ([4]).

(*) Séance du 4 novembre 1963.

([1]) N. CHOMSKY et M. P. SCHÜTZENBERGER (p. 118-161 in *Computer Programming and Formal Systems*, Hirschberg et Braffort, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1963).
([2]) H. WANG, *Math. Ann.*, 152, 1963, p. 65-74.
([3]) Y. LECERF, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2597.
([4]) M. MINSKY, *Ann. Math.*, 74, 1961.
([5]) E. POST, *Amer. J. Math.*, 65, 1943, p. 196-215.
([6]) E. POST, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 52, 1946, p. 264-268.

(*Euratom*, 51, *rue Belliard, Bruxelles.*)

ANALYSE COMBINATOIRE. — *Groupes finis de permutations et familles d'ordres totaux; application à la théorie des relations.* Note (*) de M. CLAUDE FRASNAY, présentée par M. Henri Villat.

On étudie quelques types de compatibilités entre des chaînes ou ordres totaux d'une part, des fonctions, des relations, des groupes de permutations, d'autre part. Un théorème sur les « chaînes permutées » permet de prouver deux conjectures de théorie des relations énoncées en 1953 par R. Fraïssé (³).

1. CHAÎNES SOUMISES A CERTAINES COMPATIBILITÉS. — Pour m entier $\geqq 1$ et un ensemble E (dont A, B, X sont des parties), nous notons :

Γ (E) l'ensemble des *chaînes* ε (ou relations d'ordre total) de base E;

$\mathcal{F}$ (A, B) l'ensemble des applications de A sur B;

$\mathcal{F}_\varepsilon$ (A, B) l'ensemble des applications croissantes de A sur B (ordonnées par ε);

$\mathfrak{P}_m$ (E) l'ensemble des parties X de E possédant m éléments (ou *m-parties* de E);

φ^ε_X l'application croissante de $[1, m]$ (intervalle d'entiers) sur la m-partie X (ordonnée par ε).

1.1. Pour $f \in \mathcal{F}$ (A, B), s'il existe $\varepsilon \in \Gamma$ (E) tel que $f \in \mathcal{F}_\varepsilon$ (A, B), nous disons alors que la fonction f est *enchaînable.*

1.2. Pour une relation m-aire R $(x_1, x_2, \ldots, x_m)$ de base E, soit $\varepsilon \in \Gamma$ (E) tel que, pour tout couple (A, B) de n-parties de E (n entier arbitraire), la fonction $f \in \mathcal{F}_\varepsilon$ (A, B) soit un isomorphisme entre les restrictions R | A et R | B. Nous disons alors que la relation R est *ordonnable* par ε.

1.3. Pour un groupe de permutations G de $[1, m]$, soient $\alpha \in \Gamma$ (A) et $\beta \in \Gamma$ (B) tels que

$$X \in \mathfrak{P}_m(A \cap B) \Rightarrow (\varphi^\beta_X)^{-1} \circ \varphi^\alpha_X \in G.$$

Nous disons alors que les chaînes α et β sont G-*compatibles.*

2. FONCTIONS ACYCLIQUES. — Une fonction $f \in \mathcal{F}$ (A, B) admet une restriction *cyclique* f | X sur une m-partie $X = \{x_1, x_2, \ldots, x_m\}$ de $A \cap B$ $(m \geqq 2)$ lorsque $f(x_i) = x_{i+1}$ $(1 \leqq i < m)$ et $f(x_m) = x_1$. Une fonction est dite *acyclique* lorsqu'elle n'admet aucune restriction cyclique.

2.1. Par récurrence sur $p = \text{Card}\,(A \cap B)$ lorsque $A \cap B$ est fini, puis par ultrafiltration lorsque $A \cap B$ est infini, nous avons démontré :

THÉORÈME. — *Pour les fonctions* $f \in \mathcal{F}$ (A, B), *les propriétés « enchaînable » et « acyclique » sont équivalentes.*

2.2. Si A, B sont des n-parties de E telles que Card $(A \cap B) = p$, le nombre ω_n^p des applications enchaînables de A sur B vérifie $\omega_n^0 = n\,!$, $\omega_n^n = 1$, et la formule de récurrence :

$$\omega_n^p = (n-p)\,! \sum_{0 \leq q \leq p} \binom{p}{q}\binom{n-p}{p-q}\omega_p^q.$$

Ainsi

$$\omega_n^1 = n\,!, \qquad \omega_n^2 = (n-2)\,!\,(n^2 - n - 1), \qquad \ldots$$

$$\omega_{n+1}^n = \text{part. ent. } (n\,!\,e) \qquad \text{si} \quad n \geq 1.$$

Pour p fixé ≥ 2 et $n \to \infty$, la probabilité pour qu'une fonction $f \in \mathcal{F}(A, B)$ soit non enchaînable est

$$1 - \frac{\omega_n^p}{n\,!} \sim \frac{p(p-1)}{2n^2}.$$

3. Théorie des chaînes permutées. — Pour $m \geq 1$, soit Σ_m l'ensemble des groupes de permutations de $[1, m]$.

3.1. Pour p, q, r entiers tels que $p \geq 1$, $q \geq 1$, $r > 1$, considérons dans Σ_m les groupes S_m, $I_m^{p,q}$, J_m^1, T_m, D_m, J_m^r définis comme suit :

S_m (pour $m \geq 1$), groupe de toutes les permutations de $[1, m]$;

$I_m^{p,q}$ (pour $m \geq p + q$), groupe des permutations de $[1, m]$ conservant les intervalles $[1, p]$, $[m - q + 1, m]$ et tout entier h tel que $p < h < m - q + 1$;

J_m^1 (pour $m \geq 3$), groupe engendré par le *retournement* $(1, m)\,(2, m-1) \ldots$;

T_m (pour $m \geq 3$), groupe engendré par la permutation $(1, 2, \ldots, m)$;

$D_m = J_m^1 \times T_m$ (pour $m \geq 4$) (produit direct);

$J_m^r = J_m^1 \times I_m^{r,r}$ (pour $m \geq 2r$) (produit direct).

Nous disons que ces groupes sont les groupes *indicatifs* de degré m. Si $G \in \Sigma_m$, on montre que G contient un groupe indicatif *maximal* Q_m : nous disons alors que le symbole Q (du type S, $I^{p,q}$, J^1, T, D, J^r) est la *fiche* du groupe G. Le groupe indicatif Q_m apparaît alors comme le plus petit groupe de Σ_m ayant la fiche Q.

Si Φ_m est l'ensemble des fiches des groupes de Σ_m, la suite $(\Phi_m)_{m \geq 1}$ est croissante par inclusion, et

$$\text{Card}\,(\Phi_m) = \text{Min}\left(m\,!,\ 3 + \text{part. ent. } \frac{m^2}{2}\right).$$

3.2. Pour m, E donnés tels que $1 \leq m \leq \text{Card}\,(E)$ et tout groupe $G \in \Sigma_m$, la G-compatibilité définit une relation d'équivalence dans $\Gamma(E)$.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

3.2.1. Théorème. — *Pour tout couple (m, n) d'entiers tels que $1 \leq m \leq n \leq \text{Card}\,(E)$ et toute fiche $Q \in \Phi_m$, les deux relations de Q_m-compatibilité et de Q_n-compatibilité sont identiques dans $\Gamma(E)$.*

Ce résultat permet d'introduire la notion de Q-*compatibilité* dans $\Gamma(E)$ (la mention du degré étant superflue).

3.2.2. Pour deux entiers $k \geqq 1$, $p \geqq 2$, posons

$$\theta(k, p) = 1 + p^{(2k)}.$$

THÉORÈME. — *Étant donné* $k+1$ *chaînes* $\alpha_0, \alpha_1, \ldots, \alpha_k$ *de base* E *telle que* Card (E) $\geqq \theta(k, p)$, *il existe une* $(p+1)$*-partie* F *de* E *telle que les chaînes* $\alpha_0 \mid F, \alpha_1 \mid F, \ldots, \alpha_k \mid F$ *soient* J^1*-compatibles. De plus,* $\theta(k, p)$ *est la plus petite valeur de* Card (E) *assurant cette propriété.*

Cela résulte du corollaire de 2.2 dans [1], qui généralisait une proposition de P. Erdös et G. Szekeres [2].

3.2.3. Tous les groupes de Σ_1, Σ_2, Σ_3 sont des groupes indicatifs. Par contre, Σ_4 comprend 30 groupes dont 11 seulement sont indicatifs. En partant du théorème 3.2.2, lorsque $k=1$, nous avons démontré :

THÉORÈME « DE RÉDUCTION ». — *Pour* $m \geqq 4$, *soit* E *un ensemble tel que* Card (E) $> (3m-8)^2$. *Si* G *est un groupe de permutations de degré m, de fiche* Q, *les deux relations de* G*-compatibilité et de* Q*-compatibilité sont identiques dans* Γ (E).

L'inégalité sur Card (E) est améliorable pour des groupes G particuliers. Par exemple, pour les groupes G de degré 4 et d'ordre 2, la réduction s'opère pour Card (E) $\geqq 5$.

3.3. Étant donné deux ensembles $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$, nous disons que « les éléments de $\mathcal{B}$ *recouvrent* les éléments de $\mathcal{A}$, si, pour tout $X \in \mathcal{A}$, il existe $Y \in \mathcal{B}$ tel que $X \subset Y$.

THÉORÈME « DES CHAÎNES PERMUTÉES ». — *Pour tout groupe* G *de permutations (de degré* $m \geqq 1$*), il existe un entier minimal* $\mu(G) \geqq m+1$ *tel que : « Pour tout ensemble* E *de cardinal* $\geqq \mu(G)$ *et toute famille* $(\alpha_i)_{i \in I}$ *de chaînes deux à deux* G*-compatibles dont les bases recouvrent les* $\mu(G)$*-parties de* E, *il existe une chaîne* ε *de base* E *qui est* G*-compatible avec toute chaîne* α_i $(i \in I)$ ».

Ce résultat se prouve d'abord pour Card (E) $= n+1$ et pour des chaînes α_i dont les bases sont les n-parties de E. On obtient ainsi une démonstration par récurrence lorsque E est fini, puis on définit ε par ultrafiltration lorsque E est infini. Le théorème « de réduction » permet d'ailleurs de borner l'étude au cas des groupes indicatifs.

On trouve $\mu(Q_m) = m+1$ lorsque Q est l'une des fiches S, $I^{1,1}$, J^1, T, D, $I^{1,2}$, $I^{2,1}$, et

$$\mu(Q_m) \leqq \operatorname{Max}(m+1, 2n-1+2n^n)$$

pour les fiches plus générales $Q \in \Phi_{n-1}$. On ne peut d'ailleurs pas escompter $\mu(G) = m+1$ pour tout $G \in \Sigma_m$, puisque $\mu(G) = 6$ dans le cas du groupe G de Σ_4 engendré par $\sigma = (1, 2)(3, 4)$. On posera (lorsque G parcourt Σ_m),

$$\mu_m = \operatorname{Max} \mu(G), \qquad \text{d'où} \qquad \mu_m \leqq 1 + 2m + 2(m+1)^{m+1}.$$

4. Application a la théorie des relations. — Pour p entier $\geqq 1$, une relation m-aire $R(x_1, x_2, \ldots, x_m)$ de base E est dite *p-monotype* ([3]) si Card (E) $\geqq p$ et si, pour tout couple (A, B) de q-parties de E tel que $1 \leqq q \leqq p$, les restrictions $R \mid A$ et $R \mid B$ sont isomorphes. On dit que R est *monotype* ([3]) si elle est p-monotype pour tout entier p tel que $1 \leqq p \leqq$ Card (E). Toute relation ordonnable est monotype et, réciproquement, on sait ([4]) que toute relation monotype de base infinie est ordonnable (preuve par ultrafiltration, non adaptable au cas des bases finies).

4.1. Dans une Note précédente ([1]), nous avions introduit une fonction $\rho_m(n)$, entier minimal vérifiant : « Pour toute relation m-aire R et toute chaîne ε de même base E telle que Card (E) $\geqq \rho_m(n)$, il existe une n-partie F de E telle que la restriction $R \mid F$ soit ordonnable par la chaîne $\varepsilon \mid F$ ».

Si R est une relation m-aire monotype de base E telle que Card (E) $\geqq \rho_m(\mu_m)$, on peut utiliser le théorème 3.3 en prenant pour G le groupe des automorphismes d'une restriction $R \mid M$, où $M \in \mathfrak{P}_m(E)$.

Théorème. — *Pour tout $m \geqq 1$, il existe un entier minimal α_m vérifiant : « Toute relation m-aire monotype de base* E *telle que* Card (E) $\geqq \alpha_m$ *est ordonnable ».*

Ainsi

$$\alpha_1 = 1, \qquad \alpha_2 = 4, \qquad \text{et} \qquad m + 2 \leqq \alpha_m \leqq \rho_m(\mu_m) \quad \text{pour } m \geqq 3.$$

4.2. Une seconde utilisation du théorème 3.3 nous a permis de renforcer 4.1.

Théorème. — *Pour tout $m \geqq 2$, il existe un entier minimal β_m et un entier p_m vérifiant $m < p_m < \beta_m$ tels que, pour tout ensemble* E *de cardinal $\geqq \beta_m$:*

a. Il existe dans E *une relation m-aire $(p_m - 1)$-monotype, non ordonnable;*

b. Toute relation m-aire p_m-monotype dans E *est ordonnable.*

Ainsi : $\beta_2 = 4$ et $p_2 = 3$. Par ailleurs, il est clair que $\alpha_m \leqq \beta_m$. Il est possible (nous l'ignorons) que, pour $m \geqq 3$, on ait encore

$$\alpha_m = \beta_m = m + 2 \qquad \text{et} \qquad p_m = m + 1.$$

(*) Séance du 4 novembre 1963.

([1]) C. Frasnay, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1825.

([2]) P. Erdös et G. Szekeres, *Comp. Math.*, 2, 1935, p. 463-470.

([3]) R. Fraïssé, *Alger-Math.*, 1, 1954, p. 35-182.

([4]) C. Frasnay, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2878.

ALGÈBRE. — *Étude différentielle des anneaux locaux réguliers : applications.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Jouanolou**, présentée par M. René Garnier.

Le paragraphe 1 donne pour les anneaux locaux usuels (localités, localités analytiques, etc.) une caractérisation différentielle de régularité. Remarquant que, pour ces anneaux, la complétion se fait de façon « séparable », on montre que la réduction et la normalité analytiques en résultent simplement.

1. Les critères différentiels de régularité de Nakai, Suzuki et Mount font apparaître en caractéristique $p > 0$ une condition de réduction analytique (il y a des exemples contraires sinon). L'énoncé suivant permet d'éviter cette condition dans les cas usuels :

Proposition 1. — *Soient* A *un anneau local régulier équicaractéristique tel que* D (A) *soit plat et* $\mathfrak{a}$ *un idéal de* A *tel* $A/\mathfrak{a}$ *soit réduit.*

Les assertions suivantes sont équivalentes :

(*a*) $A/\mathfrak{a}$ *est régulier;*

(*b*) $\mathrm{Tor}_{A/\mathfrak{a}}^{1}(A/\mathfrak{m}, D(A)) = 0$;

(*c*) $\mathrm{Tor}_{A/\mathfrak{a}}^{i}(A/\mathfrak{m}, D(A)) = 0$ *pour tout* i *supérieur ou égal à* 1 ($\mathfrak{m}$ *désignant l'idéal maximal de* A).

De plus, si D (A) *est libre,* (*a*) *équivaut à :*

(*d*) $D(A/\mathfrak{a})$ *est libre.*

Corollaire 1. — *Soient* k *un corps valué complet de caractéristique* $p > 0$ *et tel que* $(k : k^p) < +\infty$, B *une algèbre de séries convergentes sur* k *et* A *un anneau réduit localisé d'un anneau quotient de* B. *Pour que* A *soit régulier, il faut et il suffit que* D (A) *soit libre.*

Corollaire 2 [Kunz ([3])]. — *Pour qu'une localité* réduite A *soit régulière, il faut et il suffit que son module de différentielles absolu* D (A) *soit libre.*

Corollaire 3 [Suzuki ([10]), Mount ([5])]. — *Soit* A *un anneau local nœthérien analytiquement réduit de caractéristique* $p > 0$ *et tel que le séparé* D′ (A) *soit de type fini. Alors, pour que* D′ (A) *soit libre, il faut et il suffit que* A *soit régulier.*

La proposition 1 fournit des critères pour que l'ensemble des points non réguliers du spectre d'un anneau (lieu singulier) soit un fermé, notamment :

Proposition 2. — *Si* A *est un anneau global régulier équicaractéristique tel que* D (A) *soit libre, le lieu singulier de toute* A*-algèbre affine* B *est fermé.*

En particulier :

Proposition 3. — *Soit* G *un schéma en groupes régulier sur un corps parfait. Alors tout schéma de type fini sur* G *a un lieu singulier fermé.*

2. Dans tout ce qui suit, A étant un anneau local, nous désignerons par L_A son corps résiduel et par K_A son corps de fractions s'il est intègre.

Soient A un anneau local nœthérien et $\hat{A}$ son complété. On a :

LEMME. — *Le noyau de l'application canonique :* $\hat{A} \otimes_A D(A) \to D(\hat{A})$ *est contenu dans l'intersection :* $\bigcap_{M \in \sigma} \left(\hat{A} \otimes_A M\right)$, *où* σ *désigne l'ensemble des sous-modules* M *de* D (A) *tels que* F = D (A)/M *soit un* A-*module de type fini.*

De ce lemme on déduit que si D (A) est semi-fini au sens de Suzuki ([10]), c'est-à-dire somme directe d'un module libre et d'un module de type fini, la suite canonique

$$o \to \hat{A} \otimes_A D(A) \to (\hat{A}) \to D_A(\hat{A}) \to o$$

est exacte.

Cela entraîne notamment :

PROPOSITION 4. — *Si* A *est une localité analytiquement intègre,* $K_{\hat{A}}$ *est séparable sur* K_A.

De même (*cf.* cor. 1 de la prop. 1), si A est un anneau de séries convergentes sur un corps valué complet de caractéristique $p > o$ et tel que $(k : k^p) < +\infty$, $K_{\hat{A}}$ est séparable sur K_A. Ceci permet de combler ce qui nous paraît être une lacune dans la démonstration donnée par Lang ([1]) du résultat suivant :

PROPOSITION 5. — *Si* $A = k\{T\}$ *est l'anneau des séries convergentes sur un corps k valué complet et algébriquement clos,* K_A *est quasialgébriquement clos* (C^1).

Un cas particulier de la proposition 4, classique, est que $K((X_1, X_2, \ldots, X_n))$ est séparable sur $K(X_1, \ldots, X_n)$ pour tout corps K. Il implique, en tenant compte du théorème de structure de Cohen :

PROPOSITION 6. — *Soit* A *un anneau local régulier contenant un corps k tel que* L_A *soit séparable sur k. Alors* K_A *est aussi séparable sur k.*

3. CRITÈRE DE RÉDUCTION ANALYTIQUE. — La comparaison de la proposition 1 et des énoncés de Suzuki et Mount suggère l'existence d'un critère de réduction analytique sous-jacent; nous nous proposons de voir dans ce paragraphe comment les conclusions du paragraphe 2 permettent d'en obtenir un. Notons tout d'abord le lemme suivant qui peut être considéré comme classique :

LEMME. — *Soit* A *un anneau local nœthérien analytiquement intègre et tel que* $K_{\hat{A}}$ *soit séparable sur* K_A. *Si* B *est un anneau local intègre de la forme* $B = C_{\mathfrak{p}}$, *où* C *est une* A-*algèbre finie et* $\mathfrak{p}$ *un idéal premier de* C *tel que* $\mathfrak{p} \cap A = \mathfrak{M}$ ($\mathfrak{M}$ *idéal maximal de* A), B *est analytiquement réduit.*

On en déduit :

THÉORÈME. — *Soit* A *un anneau local régulier vérifiant l'une ou l'autre des conditions suivantes :*

(h_1) K_A *est de caractéristique* o;

(h_2) D (A) *est libre.*

Alors toute A-*algèbre intègre qui est localisée d'une* A-*algèbre finie* (*i. e.* A-*module de type fini*) C *est analytiquement réduite.*

(Pour appliquer le lemme, on remarque que h_1 et h_2 sont stables par localisation.)

De l'existence de lemmes de normalisation [pour les séries convergentes, *voir* ([5]) par exemple], on déduit :

COROLLAIRE 1 (Chevalley). — *Toute localité intègre est analytiquement réduite.*

COROLLAIRE 2. — *Soient* k *un corps d'exposant caractéristique* p *tel que* $(k : k^p) < +\infty$, B *une algèbre de séries convergentes sur* k *et* A *un anneau intègre localisé d'un anneau quotient de* B. *Alors* A *est analytiquement réduit.*

Dans le même ordre d'idées, notons la :

PROPOSITION 7. — *Soit* A *un anneau local nœthérien analytiquement intègre et tel que* $K_{\hat{A}}$ *soit séparable sur* K_A. *Alors la fermeture intégrale de* A *dans toute extension finie* L *de* K_A *est un* A-*module de type fini.*

La proposition 7 s'applique aux localités, aux localités analytiques et aux algèbres de Hopf régulières sur un corps parfait.

D'après le lemme 2 (p. 314, chap. 8, § 13) de ([11]), on voit alors par exemple qu'une localité analytique vérifiant les conditions du corollaire 2 et normale est analytiquement normale.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

([1]) BERGER et KUNZ, *Math., Z.*, 77, 1961, p. 314-338.
([2]) GODEMENT, *Séminaire Cartan-Chevalley*, 1955-1956, exp. 17, 18, 19.
([3]) KUNZ, *Math. Z.*, 76, 1961, p. 56-74.
([4]) LANG, *Ann. Math.*, 55, 1952, p. 373-390.
([5]) MOUNT, *Proc. Amer. Math. Soc.* juin 1963.
([6]) NAGATA, *Locals rings*, Inters., Tracts n° 13, 1962.
([7]) NAGATA, *On the closedness of singular loci*, Publ. I. H. E. S., n° 2, 1959.
([8]) NAKAI, *J. Math. Soc. Japan*, 13, 1961, p. 63-84.
([9]) NAKAI et SUZUKI, *J. Sc. Hiroshima Univ.*, série A, 23, 1960, p. 459-476.
([10]) SUZUKI, *J. Math. Kyoto Univ.*, 2, 1963, p. 157-182.
([11]) ZARISKI et SAMUEL, *Commutative Algebra*, Van Nostrand.

(7, *rue Chernoviz, Paris*, 16e).

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Équation fonctionnelle cyclique généralisée.* Note (*) de M. **Dragoslav S. Mitrinović**, présentée par M. Maurice Fréchet.

On donne la solution générale des équations fonctionnelles (2.1) et (2.3), généralisant les équations cycliques correspondantes.

1. Soient S un ensemble non vide quelconque et M un groupe abélien additif.

L'équation fonctionnelle cyclique

$$
\begin{aligned}
(1.1)\qquad & f(x_1, x_2, \ldots, x_{p-1}, x_p) \\
& + f(x_2, x_3, \ldots, x_p, x_{p+1}) + \ldots \\
& + f(x_{n-p+1}, x_{n-p+2}, \ldots, x_{n-1}, x_n) \\
& + f(x_{n-p+2}, x_{n-p+3}, \ldots, x_n, x_1) + \ldots \\
& + f(x_n, x_1, \ldots, x_{p-2}, x_{p-1}) = 0 \qquad (p \leqq n),
\end{aligned}
$$

où $f: S^p \to M$ désigne une fonction inconnue, a été résolue (1) sous la condition suivante :

Hypothèse H. — Dans le groupe M l'équation

$$mX = A \qquad (m, \text{ nombre naturel} \leqq n, A \in M, X \in M)$$

possède, par rapport à X, une solution unique.

L'objet de la présente Note est deux cas particuliers de l'équation fonctionnelle

$$
\begin{aligned}
(1.2)\qquad & f_1(x_1, x_2, \ldots, x_{p-1}, x_p) \\
& + f_2(x_2, x_3, \ldots, x_p, x_{p+1}) + \ldots \\
& + f_{n-p+1}(x_{n-p+1}, x_{n-p+2}, \ldots, x_{n-1}, x_n) \\
& + f_{n-p+2}(x_{n-p+2}, x_{n-p+3}, \ldots, x_n, x_1) + \ldots \\
& + f_n(x_n, x_1, \ldots, x_{p-2}, x_{p-1}) = 0,
\end{aligned}
$$

où les fonctions $f_k : S^p \to M$ $(k = 1, 2, \ldots, n)$ sont inconnues.

L'équation (1.2) a été résolue (2) dans le cas où $n \geqq 2p - 1$.

2. Suivant une méthode qui sera exposée ailleurs (3) nous avons obtenu les résultats qui seront indiqués dans ce qui suit. Il est à remarquer que, avec la croissance de n et $p\,(p < n < 2p - 1)$, les difficultés de calculs augmentent.

La solution générale de l'équation

$$(2.1)\qquad f_1(x_1, x_2, x_3) + f_2(x_2, x_3, x_4) + f_3(x_3, x_4, x_1) + f_4(x_4, x_1, x_2) = 0$$

est donnée par

$$
(2.2)\qquad \begin{cases}
f_1(x_1, x_2, x_3) = F_1(x_1, x_2) - F_2(x_2, x_3) + H_1(x_3, x_1), \\
f_2(x_2, x_3, x_4) = F_2(x_2, x_3) - F_3(x_3, x_4) + H_2(x_4, x_2), \\
f_3(x_3, x_4, x_1) = F_3(x_3, x_4) - F_4(x_4, x_1) - H_1(x_3, x_1), \\
f_4(x_4, x_1, x_2) = F_4(x_4, x_1) - F_1(x_1, x_2) - H_2(x_4, x_2),
\end{cases}
$$

où F_1, F_2, F_3, F_4, H_1, H_2 désignent des fonctions à valeurs prises dans M.

La solution générale de l'équation

$$(2.3)\qquad f_1(x_1, x_2, x_3, x_4) + f_2(x_2, x_3, x_4, x_5) + f_3(x_3, x_4, x_5, x_1) + f_4(x_4, x_5, x_1, x_2) + f_5(x_5, x_1, x_2, x_3) = 0$$

est donnée par

$$\begin{aligned}
f_1(x_1, x_2, x_3, x_4) &= F_4(x_1, x_2, x_3) - F_5(x_2, x_3, x_4) + G_3(x_1, x_2, x_4) - G_5(x_3, x_4, x_1),\\
f_2(x_2, x_3, x_4, x_5) &= F_5(x_2, x_3, x_4) - F_1(x_3, x_4, x_5) + G_4(x_2, x_3, x_5) - G_1(x_4, x_5, x_2),\\
f_3(x_3, x_4, x_5, x_1) &= F_1(x_3, x_4, x_5) - F_2(x_4, x_5, x_1) + G_5(x_3, x_4, x_1) - G_2(x_5, x_1, x_3),\\
f_4(x_4, x_5, x_1, x_2) &= F_2(x_4, x_5, x_1) - F_3(x_5, x_1, x_2) + G_1(x_4, x_5, x_2) - G_3(x_1, x_2, x_4),\\
f_5(x_5, x_1, x_2, x_3) &= F_3(x_5, x_1, x_2) - F_4(x_1, x_2, x_3) + G_2(x_5, x_1, x_3) - G_4(x_2, x_3, x_5),
\end{aligned}$$

en désignant par F_ν, G_ν ($\nu = 1, 2, 3, 4, 5$) des fonctions à valeurs $\in M$.

Les équations (2.1) et (2.3) rentrent dans le cas difficile de l'équation (1.2), caractérisé par la condition $p < n < 2p - 1$.

Nous avons aussi démontré qu'on peut obtenir la solution générale de l'équation

$$(2.4)\qquad f(x_1, x_2, x_3) + f(x_2, x_3, x_4) + f(x_3, x_4, x_1) + f(x_4, x_1, x_2) = 0,$$

en partant de la solution (2.2) de l'équation (2.1), avec $f_1 = f_2 = f_3 = f_4 = f$, ce qui justifie que (2.1) est vraiment une généralisation de l'équation (2.4). En déterminant la solution en question, l'hypothèse H, pour $m = 2$, s'impose.

3. La méthode que nous avons employée pour résoudre les équations indiquées plus haut est élémentaire, mais elle exige des calculs compliqués. Nous essayerons de simplifier ladite méthode pour obtenir la solution générale de l'équation (1.2) dans le cas difficile pour tout p et n ($p < n < 2p - 1$).

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) J. Aczél, M. Germănescu et M. Hosszú, *Publications of the Institute of the Hungarian Academy of Sciences*, series A, 5, 1960, p. 215-221.

(2) D. Djoković, *Publications de la Faculté d'Électrotechnique de l'Université de Belgrade*, série : *Mathématiques et physique*, n° 114, 1963.

(3) *Publications de l'Institut mathématique*, Beograd, nouvelle série, 4, 1964.

(*Institut mathématique,*
Knez Mihailova 35, *Beograd, Jugoslavija.*)

THÉORIE DES PROBABILITÉS. — *Sur le théorème ergodique de Chung-Erdös.* Note (*) de M. **Jacques Neveu**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Soit F une mesure de probabilité définie sur la droite Z des entiers et vérifiant la condition de support suivante : (σ) Il n'existe pas d'entier $d > 1$ tel que la mesure F soit entièrement portée par l'un des ensembles $\{a + nd, n \in Z\}$ $(a \in Z)$. La formule

$$\varphi(\theta) = \log\left[\sum_Z e^{\theta x} F(x)\right]$$

définit alors une application strictement convexe de R dans $]-\infty, +\infty]$; l'ensemble $\{\theta : \varphi(\theta) < \infty\}$ est un intervalle I contenant l'origine, dont nous désignerons les bornes par θ_g et θ_d (chacune de ces bornes peut appartenir ou ne pas appartenir à I).

Théorème. — *Dans les conditions précédentes, les puissances de convolution* $F^{n\star}$ *de* F *sont telles que, pour tout entier m et tout entier b fixés, on ait*

$$\lim_{n\to\infty} \frac{F^{(n-m)\star}(s_n - b)}{F^{n\star}(s_n)} = 1 \tag{1}$$

pourvu que $\{s_n\}$ *soit une suite d'entiers vérifiant les conditions suivantes :*

(*a*) $\sup_n |s_n/n| < \infty$;

(*b*) *si* $\theta_d > 0$, *alors* $\overline{\lim}_{n\to\infty} s_n/n \leqq E(X)$;

(*b'*) *si* $\theta_g < 0$, *alors* $\underline{\lim}_{n\to\infty} s_n/n \geqq E(X)$.

[On remarquera que si $\theta_d > 0$, on a nécessairement $EX^+ < \infty$ et que les deux conditions (*a*) et (*b*) ne sont alors compatibles que si $EX^- < \infty$; une remarque analogue vaut si $\theta_g < 0$.]

Le théorème précédent a été démontré par Chung et Erdös ([1]) dans le cas de suites $\{s_n\}$ constantes en supposant de plus que $EX^+ = EX^-$ $(\leqq \infty)$. Kemeny ([3]) a étendu ensuite leur résultat au cas de suites de la forme $\{s_n = a + nt\}$ lorsque t est un rationnel vérifiant la double condition suivante : si $\theta_d > 0$, alors $t \leqq EX$; si $\theta_g < 0$, alors $t \geqq EX$. Ce résultat est lui-même un cas particulier du théorème précédent comme on le voit facilement. Doob, Snell et Williamson ([2]) ont également démontré un résultat plus faible que le nôtre. L'intérêt de notre généralisation nous semble montré par les considérations suivantes.

Il est facile de déduire du théorème des martingales (*voir* ci-dessous) que pour toute mesure de probabilité F sur Z vérifiant la condition (σ), on a

$$\lim_{n\to\infty} \text{p. s.} \frac{F^{(n-m)\star}(S_n - b)}{F^{n\star}(S_n)} = 1 \tag{2}$$

si $\left\{ S_n = \sum_1^n X_m \right\}$ désigne la promenade aléatoire associée à une suite de variables aléatoires $\{ X_m, m \geq 1 \}$ indépendantes et équidistribuées suivant F [ce théorème est d'ailleurs aussi un théorème de théorie de potentiel markovien, *cf.* ([2])]. D'autre part, la loi des grands nombres implique immédiatement que la suite $\{S_n\}$ vérifie p. s. les conditions (b)-(b') du théorème; par conséquent, lorsque la mesure F est telle que

$$\sup_n \left| \frac{S_n}{n} \right| < \infty \quad \text{p. s.},$$

en particulier lorsque $E|X| < \infty$, la formule (2) est aussi une conséquence directe de (1). Il y a évidemment entre ces deux résultats toute la différence de profondeur existant habituellement entre un résultat valable presque partout et un résultat valable partout. Nous ne savons pas s'il est possible d'affaiblir la condition (a) du théorème de manière à ce que la suite $\{ S_n \}$ la vérifie p. s., quelle que soit la mesure F choisie.

Esquissons en terminant la démonstration du théorème qui s'appuie fortement sur les idées développées initialement par Chung et Erdös.

Démonstration du théorème. — Des considérations arithmétiques élémentaires permettent, grâce à la condition (σ) imposée à F, de ramener la démonstration au cas où $m = 1$ et où l'entier b est tel que $F(b) > 0$. Un tel entier étant fixé, soit N_n le nombre de X_m $(1 \leq m \leq n)$ égaux à b. Comme, par symétrie, la probabilité conditionnelle $P(X_m = b \mid S_n = a)$ ne dépend pas de m $(1 \leq m \leq n)$, on établit facilement que

$$E\left[\frac{N_n}{n} \middle| S_n = a \right] = P(X_1 = b \mid S_n = a) = F(b) \frac{F^{(n-1)*}(a-b)}{F^{n*}(a)}.$$

Remarquons en passant que le théorème des martingales entraîne la convergence p. s. de

$$P[X_1 = b \mid S_n] = P[X_1 = b \mid S_n, S_{n+1}, \ldots] \qquad \text{lorsque } n \to \infty,$$

la limite valant $P(X_1 = b) = F(b)$; cela établit la validité de (2).

Pour établir le résultat du théorème, il suffit d'après la formule ci-dessus de montrer que

$$P\left(\left| \frac{N_n}{n} - F(b) \right| > \varepsilon \,\middle|\, S_n = s_n \right)$$

tend vers zéro lorsque $n \to \infty$, quel que soit $\varepsilon > 0$; *a fortiori*, il suffit de montrer que le quotient

$$P\left(\left| \frac{N_n}{n} - F(b) \right| > \varepsilon \right) \Big/ P(S_n = s_n)$$

tend vers zéro dans les mêmes conditions, ce qui résulte des deux lemmes suivants en remarquant que N_n suit une loi binomiale $[n, F(b)]$.

LEMME 1. — *Si* N *est une variable binomiale de paramètres* $[n, p]$, *on a pour tout* $\varepsilon > 0$,

$$P\left(\left|\frac{N_n}{n} - p\right| > \varepsilon\right) \leq 2(C_\varepsilon)^n, \qquad \text{où} \quad C_\varepsilon = (1+\varepsilon)e^{-\varepsilon} < 1.$$

Ce lemme est le résultat d'un calcul facile.

LEMME 2. — *Si* F *est une mesure de probabilité sur* Z *vérifiant* (σ), *si* $[a_-, a_+]$ *désigne le plus petit intervalle fermé de* Z *support de* F *et si l'on pose*

$$\psi(t) = \max_{\theta \in I}[t\theta - \varphi(\theta)] \geq 0 \qquad \text{lorsque} \quad t \in R, \quad a_- < t < a_-,$$

alors pour toute suite $\{s_n\}$ *d'entiers telle que* $a_- < \underline{\lim}_n (s_n/n)$ *et que* $\overline{\lim}_n s_n/n < a_+$, *on a*

$$\lim_{n\to\infty} [F^{n*}(s_n)]^{\frac{1}{n}} \exp\left[\psi\left(\frac{s_n}{n}\right)\right] = 1.$$

Ce lemme 2 peut s'établir d'abord, pour les mesures F telles que $\varphi_F < \infty$ sur R en remarquant que le théorème de la limite locale de Gnedenko est valable uniformément pour les lois F_θ $(\theta \in K)$ si K est un intervalle compact de R et si

$$F_\theta(x) = \exp[\theta x - \varphi(\theta)] F(x).$$

On étend ensuite le lemme au cas général en l'appliquant aux restrictions de F aux intervalles compacts de R et en passant à la limite.

Pour la démonstration du théorème, indiquons enfin que la condition $\lim_n \psi(s_n/n) = 0$ équivaut aux conditions (b)-(b') du théorème.

Remarque. — En appliquant le théorème à toutes les lois F_θ $(\theta \in I)$, on peut donner de ce théorème un énoncé plus général.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

[1] CHUNG et ERDÖS, *Mem. Amer. Math., Soc.*, n° 6, 1951, 19 pages.

[2] DOOB, SNELL et WILLIAMSON, *Application of boundary theory to sums of independent random variables* (*Contrib. Prob. Stat. Essais in Honor of Hotelling*, 1960, p. 182-197).

[3] KEMENY, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 1959, p. 607-612.

[4] KOLMOGOROV et GNEDENKO, *Grenzverteilungen von Summen unabhängiger Zufallsgrössen*, Akademie Verlag, Berlin, chapitre 9.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Mesure locale des vitesses instantanées dans un écoulement d'air pulsé.* Note (*) de MM. **Roger Barriol** et **Jean Gosse**, présentée par M. Léopold Escande.

Envisageant l'étude de la convection thermique de fils ou de surfaces diverses placées dans un courant subsonique d'air pulsé, il a été nécessaire de choisir une méthode de mesure de vitesse locale instantanée.

Nous nous sommes attachés à la recherche d'une technique aussi rigoureuse et précise que possible en adoptant comme instrument de mesure la sonde à ions : nous ionisons un petit volume de fluide lors de son passage entre deux électrodes (A et B), et nous évaluons l'intervalle de temps séparant cette ionisation de l'arrivée devant une antenne (C) placée à 3 cm

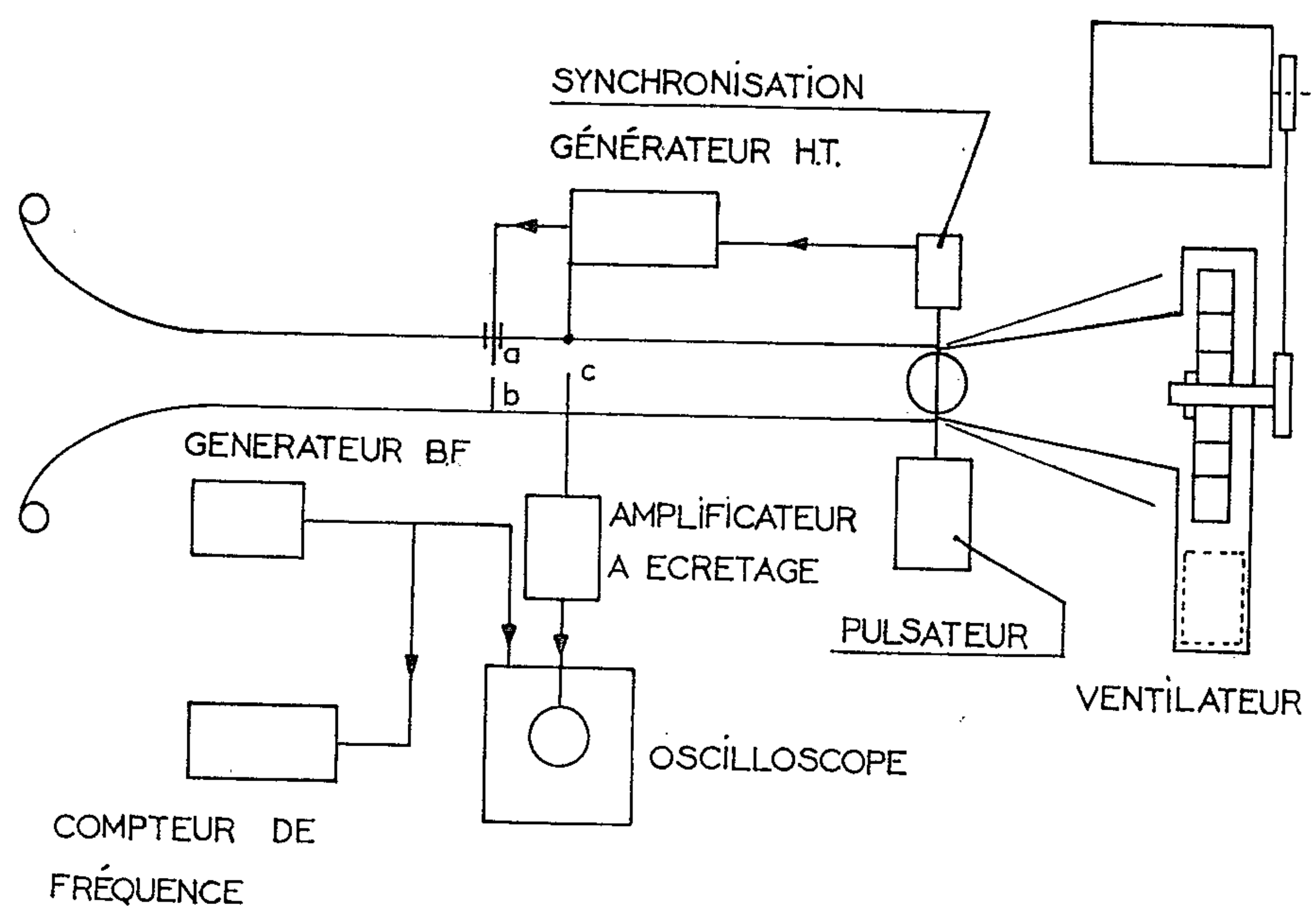


Fig. 1.

en aval (*fig.* 1). Ce principe qui consiste donc à marquer un élément de fluide et à chronométrer son passage sur une petite base fixe semble le moins sujet à critique, car il repose sur la définition de la vitesse.

La soufflerie à air pulsé utilisée reprend un schéma classique (*fig.* 1); en effet, nous trouvons d'amont en aval : collecteur, veine de mesure, système de modulation du débit et ventilateur. La pulsation est obtenue par un volet circulaire tournant autour d'un diamètre normal à l'axe de l'écoulement.

L'appareillage de mesure comporte deux chaînes distinctes, ionisation et détection :

— L'ionisation, synchronisée à une position réglable du volet, est obtenue par une décharge oscillante amortie de quelques microsecondes et d'un potentiel initial de 15 kV.

— L'oscilloscope servant à la mesure du temps de passage est relié à l'antenne par l'intermédiaire d'un amplificateur à écrétage échelonné. Cet intermédiaire est nécessaire car le micronuage d'ions induit un signal de quelques millivolts décalé de 1 ms de celui causé par la source d'ionisation. Sur une seconde voie de l'oscilloscope est enregistrée une sinusoïde de fréquence connue qui détermine ainsi l'échelle du temps. Les courbes apparaissant sur l'écran sont enregistrées par un appareil photographique (*fig.* 2).

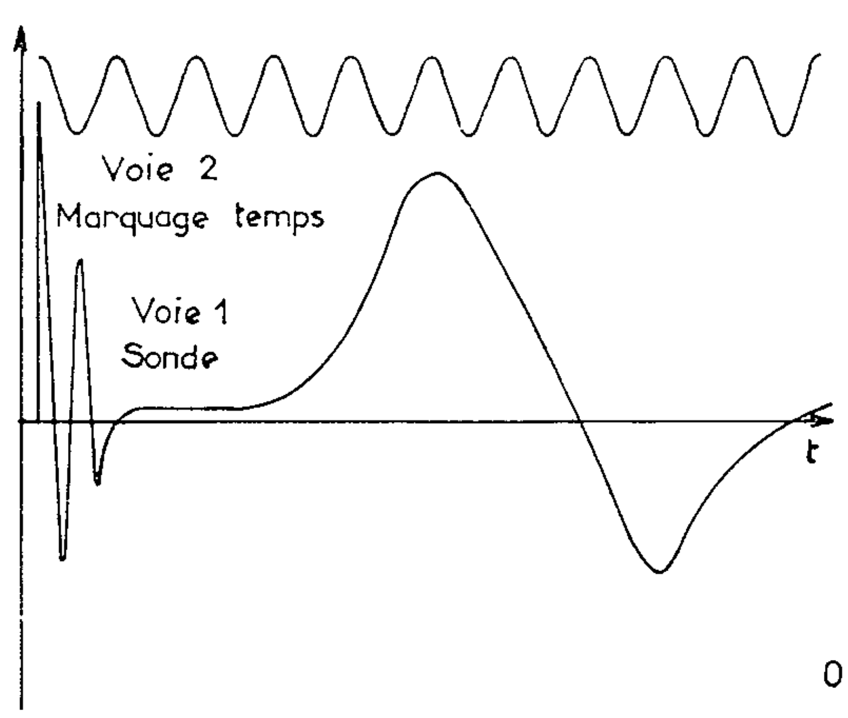


Fig. 2.

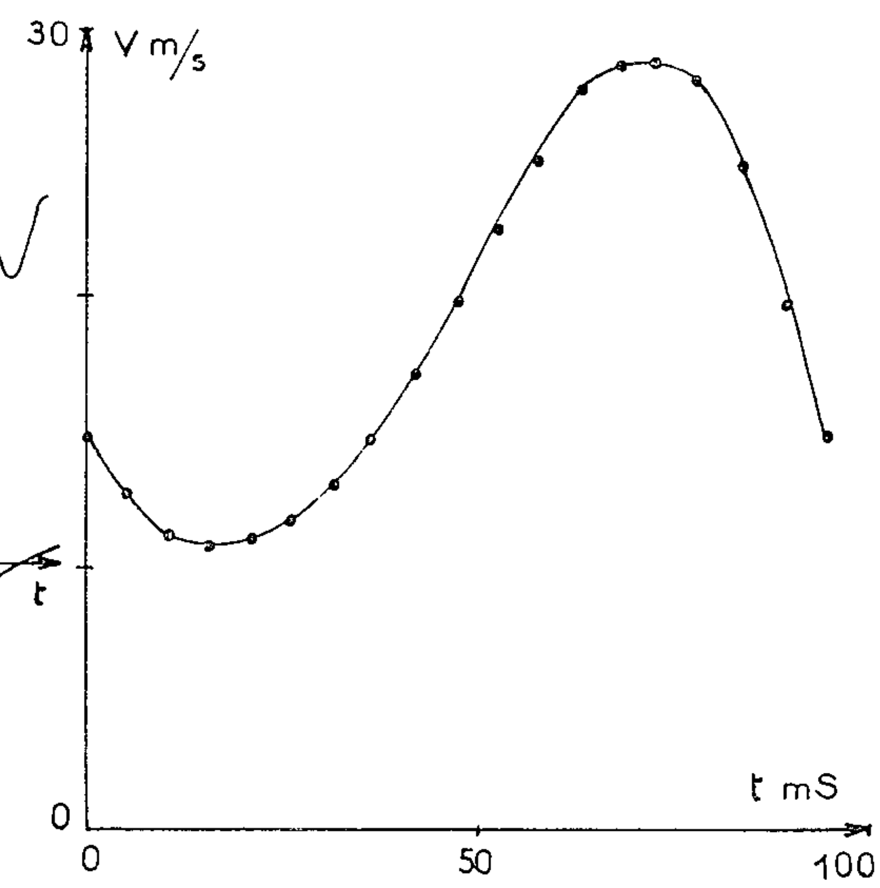


Fig. 3.

Leur forme s'explique par l'analyse du phénomène d'influence des ions. On peut montrer que la tension induite par le déplacement du nuage est proportionnelle à $V^2 t/(a^2 + V^2 t^2)^{3/2}$ avec t temps ($t = 0$, instant de plus courte distance); V, vitesse; a, écart de la trajectoire des ions à l'antenne.

Le processus expérimental découle directement de la description précédente. Le déclenchement du balayage est synchronisé à l'ionisation; il suffit alors pour connaître le temps de passage des ions de mesurer sur cliché agrandi la distance séparant la position initiale du spot, du milieu des extrémums induits par les ions.

En faisant ainsi la mesure du temps de parcours électrodes-antenne pour chaque position du volet, nous obtenons directement la courbe des vitesses moyennes sur la base de mesure en fonction du temps. Il a été vérifié que pour les fréquences basses, inférieures à 20 c/s cette courbe se confond avec celle des vitesses instantanées. Au-delà de cette fréquence, il sera nécessaire de se livrer à certaines corrections. La figure 3 représente l'évolution de la vitesse pour une fréquence de pulsation de 10,4 c/s.

La précision de cette méthode semble fort acceptable : dans le cas exposé ici, lors d'un grand nombre de mesures dans les mêmes conditions expérimentales, l'écart-type a été de 1,5 %. L'emploi de deux antennes détectrices n'améliore pas cette précision qui atteint alors 2 %, et nos conclusions rejoignent en cela celles de H. Oertel (1). L'hypothèse sous-entendue ici, des ions entraînés à la même vitesse que le fluide et de l'ionisation instantanée se vérifie très bien en l'absence de pulsation par comparaison avec les indications d'un tube de Pitot placé dans le fluide.

On a pu vérifier que la vitesse moyenne quadratique calculée à partir du spectre des vitesses instantanées est égale à celle qu'on déduit de la réponse d'une prise de pression statique à la paroi reliée à un manomètre à eau.

Afin de montrer l'intérêt de la méthode exposée, nous avons évoqué au début de cette Note le but de nos recherches qui est la détermination de coefficients instantanés et locaux de transfert de chaleur, en fonction de la vitesse du fluide environnant. Pour réduire les difficultés inhérentes aux mesures de vitesses variables, on a considéré dans un premier travail, un problème de cinématique cyclique qui permet l'utilisation d'une méthode de stroboscopie pilotée, mais on peut imaginer une extension technique à l'étude des écoulements transitoires.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) H. Oertel, *Colloque d'Aérodynamique*, Laboratoire de Recherches techniques de Saint-Louis, 4 et 5 décembre 1956.

(*E. N. S. I. C.*, 1, *rue Grandville*
et *E. N. S. E. M.*, 2, *rue de la Citadelle, Nancy.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Remarques concernant des obstacles non perturbants dans un écoulement d'infiltration.* Note (*) de M. **Christian Truchasson**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans un mouvement plan permanent d'infiltration, il est souvent possible d'immerger un obstacle cylindrique poreux ne modifiant en rien l'écoulement en dehors de ses limites.

1. Cylindres de révolution concentriques introduits dans un milieu perméable parcouru par un écoulement plan d'infiltration de potentiel $V_0 = f(\rho, \theta)$ avec $\Delta V_0 = 0$. — 1.1. *Cas général.* — Soit γ_1 la perméabilité du milieu initial. Introduisons dans ce milieu un cylindre de révolution de rayon a et de perméabilité γ_2, contenant un cylindre concentrique de rayon b et de perméabilité γ_3. En régime permanent, il existe une nouvelle distribution de l'écoulement d'infiltration.

Cherchons une solution concernant les potentiels qui soit de la forme

$$(1.1)\qquad \begin{cases} V_1 = f(\rho, \theta) + A f\left(\dfrac{a^2}{\rho}, \theta\right) & \text{pour } a < \rho \\ V_2 = B f(\rho, \theta) + C f\left(\dfrac{b^2}{\rho}, \theta\right) & \quad\text{»}\quad b < \rho < a, \\ V_3 = D f(\rho, \theta) & \quad\text{»}\quad \rho < b. \end{cases}$$

Si A, B, C, D sont des constantes, les fonctions V_1, V_2 et V_3 sont harmoniques. Si cette solution existe, les coefficients A, B, C et D se calculent en écrivant les conditions aux limites

$$V_i(\rho_{ij}) = V_j(\rho_{ij}),$$
$$\gamma_i\left[\frac{\partial V_i}{\partial \rho}\right]_{\rho_{ij}} = \gamma_j\left[\frac{\partial V_j}{\partial \rho}\right]_{\rho_{ij}}.$$

Posons

$$x = \frac{f\left(\dfrac{b^2}{a}, \theta\right)}{f(a, \theta)} \qquad \text{et} \qquad y = \frac{\left[\dfrac{\partial f}{\partial \rho}\right]_{\rho=\frac{b^2}{a}}}{\left[\dfrac{\partial f}{\partial \rho}\right]_{\rho=a}}.$$

Le calcul montre que A, B, C et D ne sont constants que si x et y sont constants.

Dans le cas général, on démontre qu'il n'est pas possible de satisfaire la solution $A \equiv 0$, qui caractérise l'introduction, dans l'écoulement initial, d'un obstacle non perturbant à deux milieux concentriques de révolution.

1.2. *Cas où* $V_0 = f(\rho, \theta) \equiv F(\rho)\,G(\theta)$. — Il existe alors une solution au système (1.1) où A, B, C et D sont des constantes. Pour que l'écoulement

initial ne soit pas perturbé, il faut et il suffit que a, b, γ_1, γ_2 et γ_3 vérifient la relation

$$\frac{-a^2+b^2y-(a^2+b^2y)\dfrac{\gamma_3}{\gamma_2}+a^2\left[1+x+(1-x)\dfrac{\gamma_3}{\gamma_1}\right]\dfrac{\gamma_1}{\gamma_2}}{a^2-b^2y+(a^2+b^2y)\dfrac{\gamma_3}{\gamma_2}+a^2\left[1+x+(1-x)\dfrac{\gamma_3}{\gamma_2}\right]\dfrac{\gamma_1}{\gamma_2}}=0.$$

Dans ce cas, on ne peut donc concevoir un obstacle non perturbant à deux milieux concentriques que s'il est centré à l'origine.

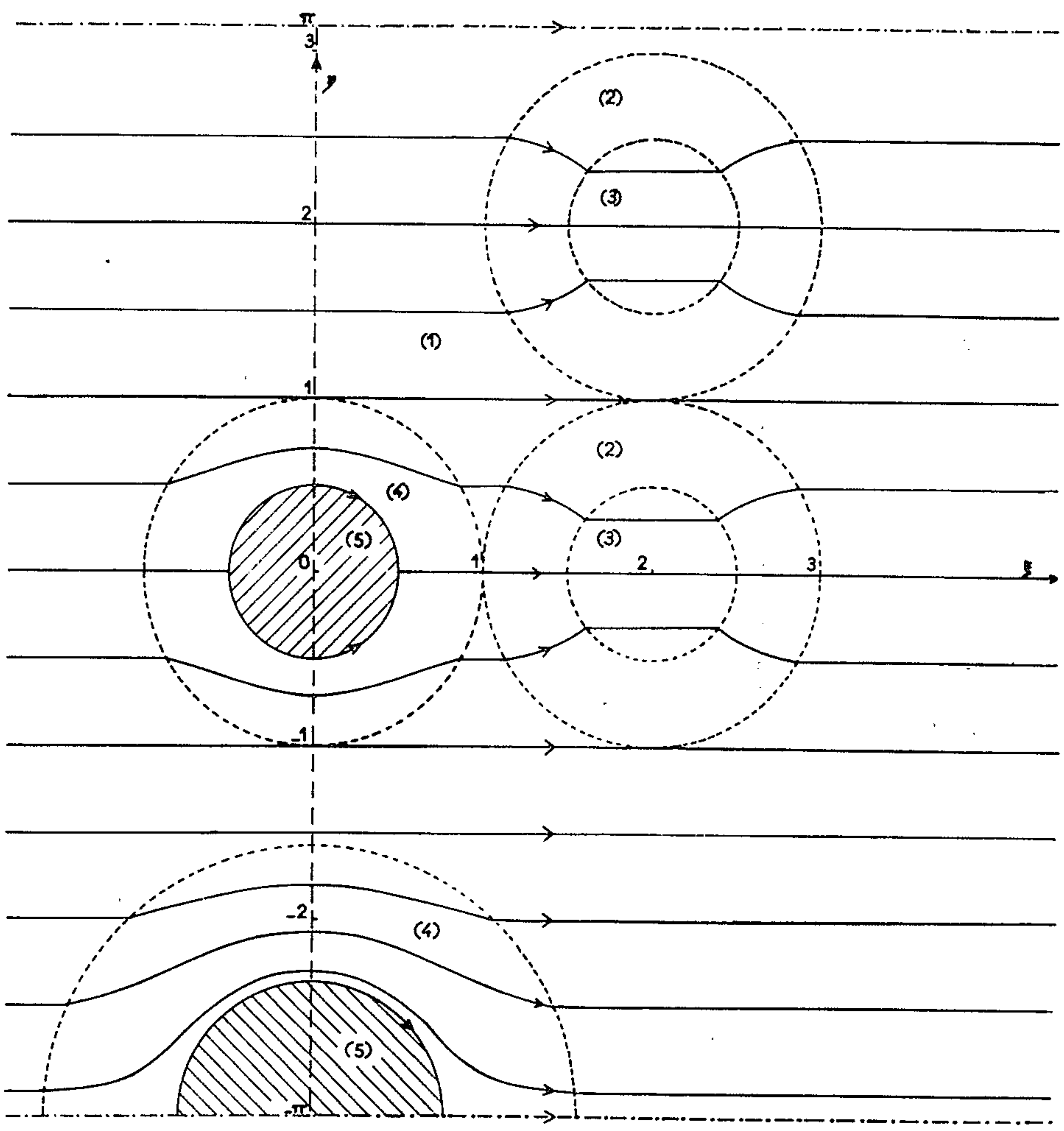


Fig. 1. — Écoulement d'infiltration en bloc comportant des obstacles non perturbants à plusieurs milieux.

(1) Milieu initial de perméabilité γ_1.
(2) » moins perméable que (1) $\gamma_2/\gamma_1 = (a^2 - b^2)(a^2 + b^2)^{-1}$.
(3) » infiniment perméable $\gamma_3/\gamma_1 \to \infty$.
(4) » plus perméable que (1) $\gamma_4/\gamma_1 = (a^2 + b^2)(a^2 - b^2)^{-1}$.
(5) » imperméable $\gamma_5 = 0$.

$a = 1, \quad b = 0{,}5.$

1.3. *Cas d'un écoulement en bloc* : $V_0 = (i_0/\gamma_1)\rho\cos\theta$. — Pour que l'écoulement initial ne soit pas perturbé, il faut et il suffit que

$$\frac{(a^2+b^2)\left(\frac{\gamma_3}{\gamma_1}-1\right)-(a^2-b^2)\left(\frac{\gamma_3}{\gamma_2}-\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right)}{(a^2+b^2)\left(\frac{\gamma_3}{\gamma_1}+1\right)+(a^2-b^2)\left(\frac{\gamma_3}{\gamma_2}+\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right)}=0. \tag{1.3}$$

On peut donc placer en n'importe quel point d'un écoulement en bloc un obstacle non perturbant constitué de deux milieux concentriques de révolution : le choix de quatre des paramètres physiques a, b, γ_1, γ_2, γ_3 définit le cinquième paramètre par la solution de l'équation (1.3).

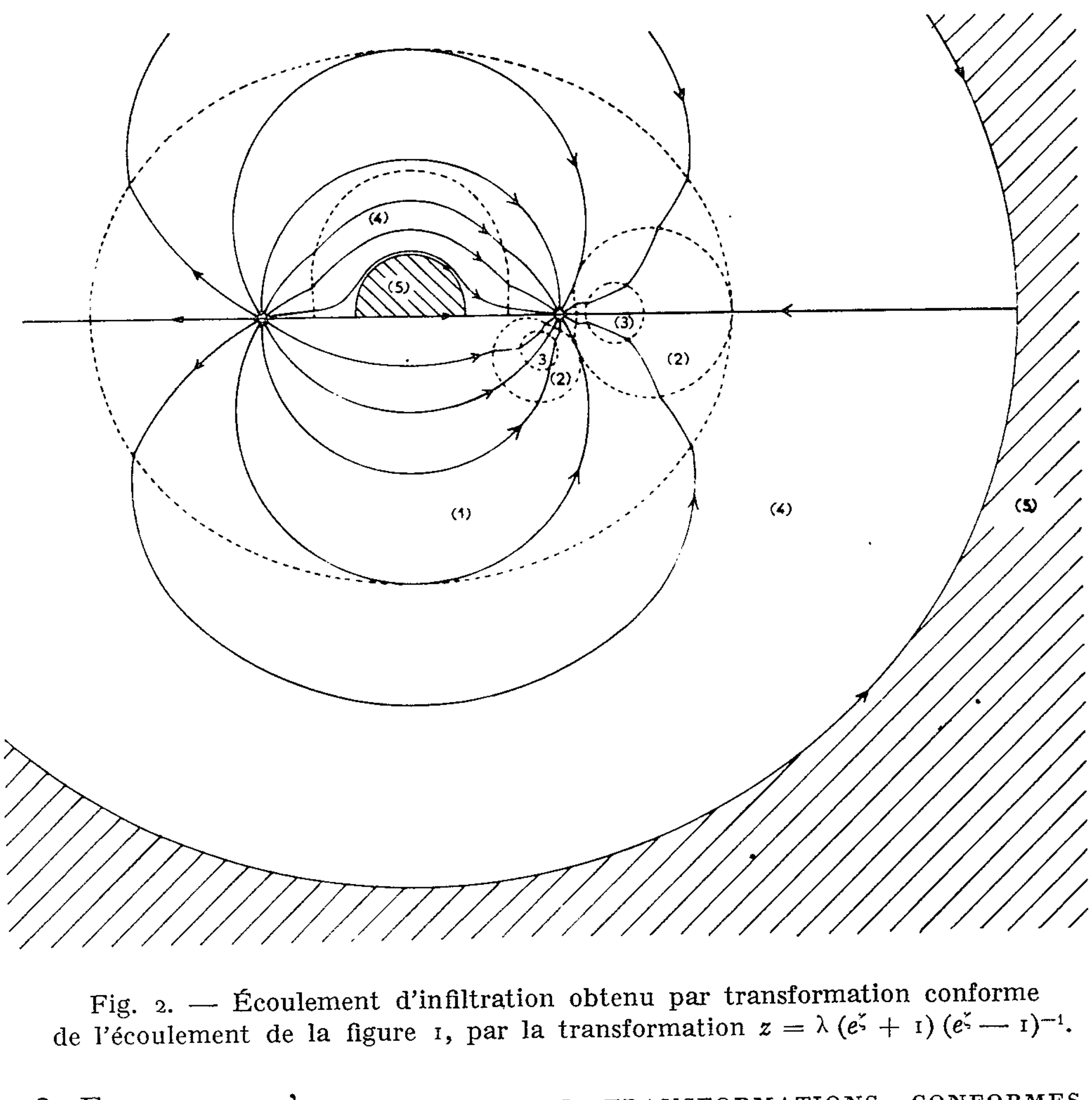


Fig. 2. — Écoulement d'infiltration obtenu par transformation conforme de l'écoulement de la figure 1, par la transformation $z = \lambda(e^{\zeta}+1)(e^{\zeta}-1)^{-1}$.

2. Exemples d'applications de transformations conformes a l'introduction de cylindres perturbants dans un milieu d'infiltration. — 2.1. *Cas général.* — Tout écoulement déduit par transformation conforme d'un écoulement en bloc perturbé par l'introduction d'un cylindre de révolution à plusieurs milieux concentriques, permet de définir la perturbation provoquée par les transformées conformes de ces cylindres.

2.2. *Application au tracé des lignes de courant autour d'un obstacle elliptique.* — La transformation de Joukowski donne, en particulier, la solution d'un problème aux limites elliptiques dans le plan z à partir de la solution de la perturbation provoquée par deux milieux circulaires concentriques dans le plan ζ [1]. Nous savons tracer géométriquement [2] les lignes de courant et les équipotentielles de l'écoulement dans le plan ζ. Nous en déduisons aisément l'écoulement correspondant du plan z.

2.3. *Exemple d'application d'une transformation conforme pour la conception d'obstacles non perturbants dans un milieu d'infiltration.* — Considérons la transformation conforme définie par

$$z = \lambda (e^{\zeta} + 1)(e^{\zeta} - 1)^{-1}. \tag{2.3}$$

Elle fait correspondre à un écoulement d'infiltration en bloc, un écoulement correspondant à l'existence d'un puits et d'une source distincts en milieu infini. Dans un écoulement en bloc, suivant la disposition de la figure 1, introduisons plusieurs obstacles non perturbants, ayant une âme opaque à l'écoulement ou infiniment perméables dans leur milieu intérieur. On obtient par la transformation (2.3) l'écoulement de la figure 2. Cet exemple met en évidence les résultats ci-après :

1° dans un domaine donné on peut quelquefois obtenir un écoulement en milieu fini qui soit parfaitement identique à un écoulement en milieu infini. [Il faut que la droite de l'infini (T) du plan (z) ait pour homologue dans le plan (ζ) une courbe (τ) ne comportant pas de point à l'infini];

2° on peut introduire en un point de l'écoulement un obstacle comprenant une partie opaque sans perturber l'écoulement; il comportera un autre milieu plus perméable que le milieu initial. Pour un écoulement donné, sa forme et ses dimensions dépendent de son lieu d'implantation. (Cette idée peut être utilisée pour introduire un appareil de contrôle volumineux au sein d'un massif d'infiltration);

3° d'une façon analogue, on peut introduire en un point donné une sonde comportant un puits à surface libre (elle facilite les prélèvements).

Remarque. — Si ces questions sont immédiatement transposables dans le domaine électrique, de tels obstacles non perturbants, n'ont pas de correspondance dans le cas de l'écoulement d'un liquide homogène, parce qu'il n'existe alors pas de milieu plus perméable que le milieu ambiant.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

[1] E. DURAND, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson, Paris, 1953, p. 320.

[2] J. MÉRIC et R. C. TUCHASSON, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3360.

(*Laboratoire d'Hydraulique de l'E.N.S.E.E.H., Toulouse.*)

ASTRONOMIE. — *Sur la mesure de la vitesse radiale de Mercure par la photographie électronique.* Note (*) de MM. **Maurice Duchesne**, **Bernard Guinot** et **Jean Texereau**, présentée par M. André Lallemand.

Des mesures optiques de la vitesse radiale de Mercure ont été entreprises en octobre 1963, pour en déduire la constante de l'aberration. On a associé au télescope de 1,93 m de l'Observatoire de Haute Provence, un spectrographe spécial, dont le récepteur est une caméra électronique. Description des appareils. Spectres obtenus.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions fait part des expériences entreprises pour déduire la constante de l'aberration (ou la valeur de l'unité astronomique en mètres) de la mesure, par une méthode optique, de vitesses radiales de planètes. Après les essais effectués sur Vénus, nous avions signalé notre intention d'opérer sur Mercure, car c'est la planète dont la vitesse radiale peut être la plus élevée et dont l'observation conduit, par conséquent, à l'erreur relative la plus faible. Nous allons décrire l'appareillage utilisé et présenter les spectres obtenus.

Optique. — Mercure ne s'éloigne jamais à plus de 28° du Soleil et, en pratique, on doit souvent l'observer à moins de 20°. L'observation de jour est impossible, dans notre cas, par suite de la superposition des raies du fond du ciel. Il nous fallait des moyens optiques puissants, tant à cause de la brièveté imposée à la pose, que de l'absorption considérable au voisinage de l'horizon.

Un spectrographe spécialement conçu a été placé au foyer coudé du télescope de 1,93 m de l'Observatoire de Haute Provence. Il a été construit, sous la direction de l'un de nous, dans les ateliers des Observatoires de Paris et de Haute Provence et en collaboration avec l'Institut d'Astrophysique. Inspiré de celui qui avait servi à Paris [([1]), ([2])], ses caractéristiques principales sont les suivantes : collimateur de 3,2 m; réseau de Bausch et Lomb à 600 traits/mm, utilisé dans le deuxième ordre, pour λ voisin de 0,56 μ; chambre de 1,8 m de distance focale; dispersion : 3,5 Å/mm. Les faisceaux sont horizontaux. En avant de la fente, un véhicule muni d'un système de balayage permet de placer un étalon de Pérot-Fabry, à cales de 4 mm, dans un faisceau parallèle à inclinaison variable. L'image de la source et les anneaux à l'infini sont projetés simultanément sur la fente. A l'entrée de l'instrument se trouve un trou de 2 mm, percé dans une plaque réfléchissante inclinée à 15° sur l'axe et associée à un viseur analogue à un viseur de fente. Ce dispositif permet de suivre aisément l'astre et éventuellement de choisir la région observée.

Un miroir renvoie l'image du spectre dans un plan horizontal. Comme dans le montage utilisé à Paris, la caméra électronique reste sur son bâti de préparation; le bâti est soulevé par des vérins. La mise au foyer se

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Spectre de Mercure pris à la caméra électronique, en 37 mn de pose, le 13 octobre 1963, de 4 h 45 mn à 5 h 22 mn T. U. (G × 11).

fait avec un viseur, préalablement réglé avec une chambre photographique amovible.

Caméra électronique. — La caméra électronique utilisée possède un magasin pouvant contenir 12 plaques électronographiques; grandissement de l'optique électronique : G = — 0,8; tension d'accélération totale : 27 kV; les images électroniques sont enregistrées sur film radiographique Kodak, type Definix, développé 5 mn à 20°C dans le révélateur Kodalk de Kodak. Du charbon activé convenablement traité et disposé (3) permet, associé à une petite pompe ionique, de réaliser et de maintenir un excellent vide pendant une durée prolongée. Dans ces conditions la photocathode peut être conservée plusieurs jours sans évolution appréciable de sa sensibilité; au cours d'une récente mission à l'Observatoire de Haute Provence, par exemple, nous avons pu faire, dans d'excellentes conditions, cinq nuits d'observation avec la même couche photosensible.

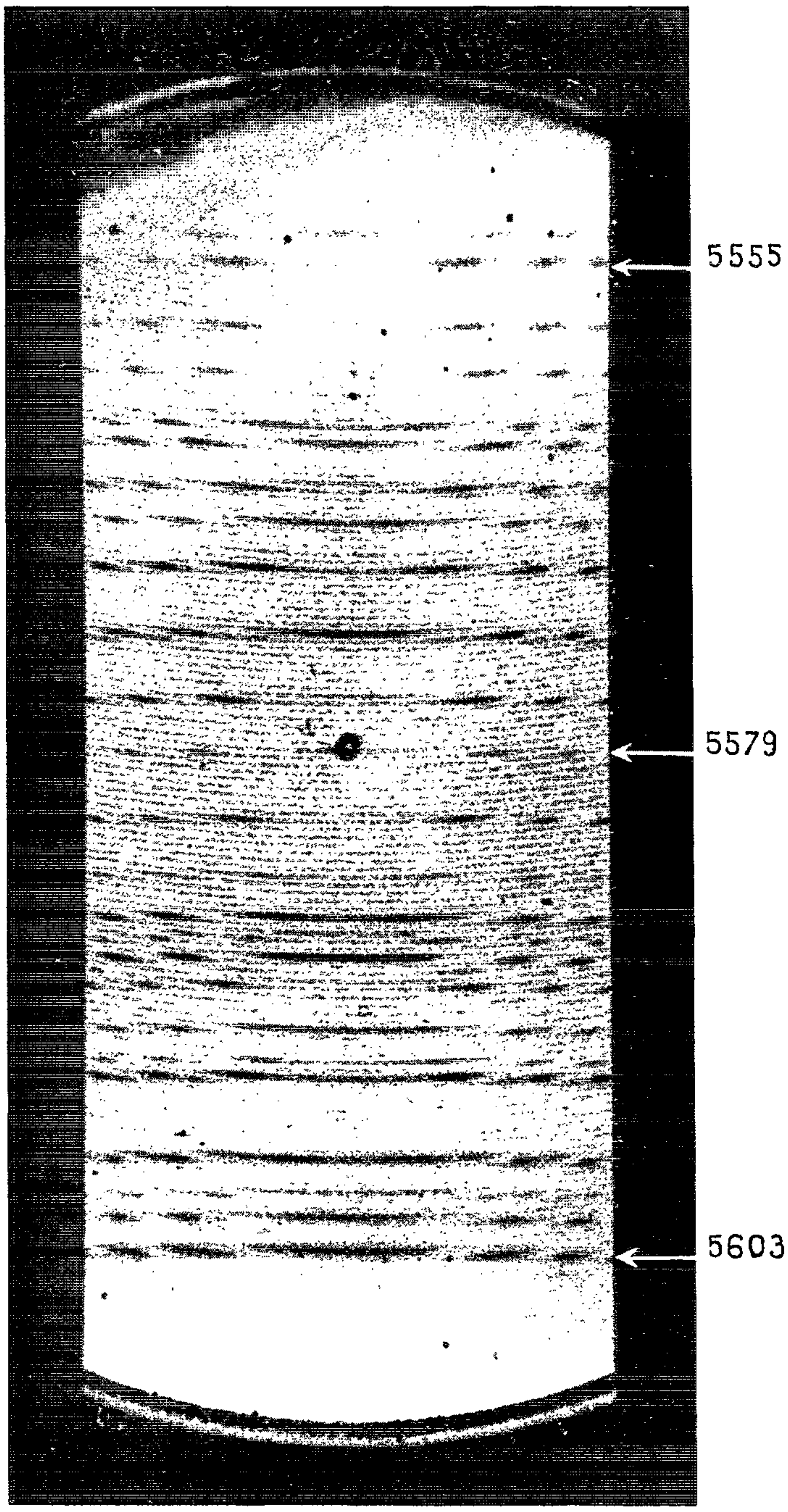
Observations d'octobre 1963. — Durant la période du 1er au 15 octobre 1963, nous avons maintenu les appareils systématiquement prêts à fonctionner au moment favorable à l'observation, quel que soit le temps. Nous avons ainsi utilisé entièrement toute période de ciel clair et nous avons obtenu 12 spectres mesurables de Mercure. La planche représente l'un d'eux. La fente du spectrographe a été ouverte de façon à faire apparaître le fond cannelé du spectre. Le pas des cannelures est de 83 μ.

Déroulement ultérieur de l'expérience. — Les observations régulières seront poursuivies durant deux périodes par an, aux élongations orientales et occidentales les plus favorables. De la variation de l'ordre d'interférence (voisine de 3), on déduira la constante de l'aberration. Les clichés de Vénus de 1961 nous ont montré qu'après quelques années d'observation, la constante de l'aberration sera obtenue avec un écart-type voisin de 0",001 (erreur relative de 5.10^{-5} sur la valeur en mètres de l'unité astronomique).

(*) Séance du 4 novembre 1963.
(1) M. DUCHESNE, L. GALLOUET et B. GUINOT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 613.
(2) B. GUINOT, *Bull. Astron.*, 22, 1959, p. 129.
(3) M. DUCHESNE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 417.

(*Observatoire de Paris.*)

MM. MAURICE DUCHESNE, BERNARD GUINOT
et JEAN TEXEREAU.



STATISTIQUE STELLAIRE. — *Sur les résidus de la méthode des moindres carrés.* Note (*) de M. **Fernand Nahon**, présentée par M. André Lallemand.

Boulon a établi une inégalité liant les deux premiers moments de la suite des résidus obtenus par la méthode des moindres carrés. Nous donnons une interprétation géométrique de ce résultat.

L'inégalité de Boulon. — Soient n demi-droites dans un plan, d'angles polaires $l_1, l_2, \ldots, l_n$; et n valeurs algébriques correspondantes $R_1, R_2, \ldots, R_n$ définissant une suite R_k. La méthode des moindres carrés consiste à calculer les valeurs des variables x, y pour lesquelles

$$M(x, y) = \frac{1}{n}\sum (R_k - x\cos l_k - y\sin l_k)^2$$

est minimal.

Nous dirons que x, y sont les coefficients du premier ordre et que la suite

$$r_k = R_k - x\cos l_k - y\sin l_k$$

est la suite des résidus du premier ordre, associés à la suite R_k.

Nous appellerons coefficients du deuxième ordre les nombres x', y', z' tels que

$$M'(x', y', z') = \frac{1}{n}\sum (R_k - x'\cos l_k - y'\sin l_k - z)^2$$

soit minimal; et suite des résidus du deuxième ordre, la suite

$$r'_k = R_k - x'\cos l_k - y'\sin l_k - z.$$

On a

$$M = \frac{1}{n}\sum r_k^2, \qquad M' = \frac{1}{n}\sum r'^2_k.$$

Posons, en outre,

$$m = \frac{1}{n}\sum r_k.$$

Il est clair que la condition $M' = 0$ caractérise les suites

$$\mathfrak{R}_k = u'\cos l_k + v'\sin l_k + w,$$

où u', v', w sont arbitraires.

Boulon ([1]) a démontré que, pour une suite quelconque R_k, on a l'inégalité

$$\frac{m^2}{M} \leqq Q \qquad (0 \leqq Q \leqq 1), \tag{1}$$

où Q est une constante qui dépend uniquement des angles l_k. Il y a égalité si, et seulement si, $R_k \equiv \mathfrak{R}_k$.

Interprétation géométrique de l'analyse du premier ordre. — Introduisons un espace vectoriel à n dimensions muni de la norme $\left|\vec{R}\,.\,\vec{R}'\right| = (1/n)\sum R_k R'_k$;

et considérons le « plan » défini par les deux vecteurs $\vec{A}$, $\vec{B}$ de coordonnées respectives

$$a_k = \cos l_k, \qquad b_k = \sin l_k.$$

Soit

$$F(x, y) = \left|\vec{A}x + \vec{B}y\right|^2,$$

$$\xi = \frac{1}{2}F'_x, \qquad \eta = \frac{1}{2}F'_y,$$

$$\varphi(\xi, \eta) = x\xi + y\eta$$

la forme quadratique adjointe de $F(x, y)$.

On voit que $M(x, y)$ représente le carré de la distance du point $\vec{R}$ au point $\vec{A}x + \vec{B}y$; le minimum est atteint lorsque ce vecteur est la projection de $\vec{R}$ sur le plan $\vec{A}$, $\vec{B}$. Le vecteur $\vec{r}$ défini par la suite des résidus est la projetante orthogonale de R; on a

$$\left|\vec{R}\right|^2 = \left|\vec{r}\right|^2 + \left|\vec{H}\right|^2,$$

d'où

$$M = \left|\vec{R}\right|^2 - \varphi(\xi, \eta) \geqq 0. \tag{2}$$

Considérons, en particulier, le vecteur $\vec{K}$ de coordonnées 1, 1, ..., 1.

Soit $\vec{h}$ sa projection, $\vec{k}$ sa projetante; posons

$$\left|\vec{h}\right|^2 = q, \qquad \left|\vec{k}\right|^2 = Q.$$

On a

$$q + Q = \left|\vec{K}\right|^2 = 1, \qquad \text{d'où} \qquad 0 \leqq Q \leqq 1,$$

avec $Q = 1$ si, et seulement si, $\xi = \eta = 0$, c'est-à-dire

$$\sum \cos l_k = \sum \sin l_k = 0$$

et $Q = 0$ si, et seulement si, $\vec{k} = 0$, c'est-à-dire s'il existe x, y tels que $x\cos l_k + y\sin l_k = 1$; les directions l_k sont alors parallèles à l'une ou l'autre de deux droites. Excluant ce cas particulier, nous aurons $0 < Q \leqq 1$.

L'introduction du vecteur $\vec{K}$ donne une signification géométrique au moment $m = (1/n)\sum r_k$. On a, en effet,

$$m = \left|\vec{r}.\vec{K}\right| = \left|\vec{r}.\vec{k}\right| = \left|\vec{R}.\vec{k}\right|.$$

Interprétation géométrique de l'analyse du second ordre. — Posons $\vec{A}x' + \vec{B}y' = \vec{H}'$ et soit $\vec{r}'$ le vecteur défini par la suite r'_k. On a

$$\vec{R} = \vec{H}' + z\vec{K} + \vec{r}', \qquad \left|\vec{r}'.\vec{K}\right| = 0,$$

d'où

$$\vec{r} = z\vec{k} + \vec{r}', \qquad |\vec{r}'.\vec{k}| = 0.$$

Dans l'espace à $n - 2$ dimensions orthogonal au plan $\vec{A}$, $\vec{B}$, on voit que $\vec{r}'$ est la projection de $\vec{r}$ sur la variété orthogonale à $\vec{k}$. On en déduit

$$|\vec{r}|^2 = z^2|\vec{k}|^2 + |\vec{r}'|^2,$$
$$|\vec{r}.\vec{k}| = z\,|\vec{k}|^2,$$

d'où

$$M = Qz^2 + M', \qquad m = Qz,$$

donc

$$M' = M - \frac{m^2}{Q} \geq 0,$$

avec égalité si, et seulement si, $\vec{r}$ est parallèle à $\vec{k}$. Ceci démontre l'inégalité de Boulon.

Méthode des moindres carrés et décomposition en série de Fourier. — Il y a une analogie entre la décomposition de la suite R_k par la méthode des moindres carrés, et celle d'une fonction périodique $R(l)$ en série de Fourier; l'inégalité de Bessel correspond à l'inégalité (2). En donnant à R_k des valeurs convenables, on peut tirer de (2) des propriétés de la suite l_k. Signalons la suivante :

Soit

$$\psi(t) = \frac{1}{n}\sum e^{itl} \qquad (i = \sqrt{-1},\ t \text{ réel})$$

et

$$\chi(t) = |\psi(t)|^2.$$

L'hypothèse $\chi(2) = 0$ entraîne $\chi(t) + \chi(t+2) < 1$ quel que soit $t \neq 0$.

En particulier, $\chi(1) < 1/2$.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) J. Boulon, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5282.

(*Laboratoire de Mécanique générale, Besançon.*)

ASTRONAUTIQUE. — *Nouvelle méthode de restitution de l'attitude d'un engin à l'aide de trois magnétomètres et d'une cellule solaire.* Note (*) de M. **François Bertin**, présentée par M. Henri Moureu.

Lorsqu'une interruption de la télémesure rend inapplicable la méthode progressive utilisant trois magnétomètres orthogonaux, l'adjonction d'une information simple permet la détermination de l'attitude de l'engin.

Une méthode de détermination progressive de l'attitude d'une fusée utilisant uniquement trois magnétomètres orthogonaux a été proposée et utilisée [1]. L'objet de cette Note est de montrer comment il est possible par l'adjonction d'une information relativement simple de déterminer la position d'un engin dans l'espace, après une interruption accidentelle de la transmission par télémesure des informations fournies par les magnétomètres.

L'information supplémentaire ne provient ni d'un pointeur solaire, ni d'un capteur optique déterminant l'angle de l'axe de la fusée avec la direction du Soleil tel que celui mis au point par le Naval Research Laboratory [2], ni d'un système purement optique tel que celui de Kupperian et Kreplin [3]. La cellule solaire utilisée comporte simplement une cellule photoélectrique ne pouvant « voir » que dans un plan méridien de la fusée. On peut supposer pour simplifier que ce plan est le plan méridien (Oz, Ox) parallèle à l'un des magnétomètres horizontaux [4] (angle d'ouverture de la cellule : 120°).

Lorsque le Soleil (ou la Lune) se trouve dans ce plan méridien de la fusée, la cellule transmet un signal. La connaissance de ce signal et du champ magnétique terrestre à un instant donné permet de déterminer sans ambiguïté le trièdre lié à l'engin.

Pour le démontrer, nous définirons trois trièdres se déduisant les uns des autres par rotation.

1° le trièdre T_0 lié à l'engin et défini dans l'article déjà cité [1];

2° le trièdre T_1 (O, X_1, Y_1, Z_1) dont l'axe OZ_1 porte le vecteur champ magnétique terrestre, l'axe OX_1 se trouvant dans un plan horizontal;

3° le trièdre T_2 qui est le trièdre fixe défini également dans [1].

Considérons les trièdres T_0 et T_1 à l'instant t d'apparition du signal solaire. Le passage du trièdre T_0 au trièdre T_1 se fait à l'aide d'une matrice de rotation $U(T_0, T_1)$ qui définit les angles d'Euler φ_0, θ_0, ψ_0.

On déduit de cette matrice :

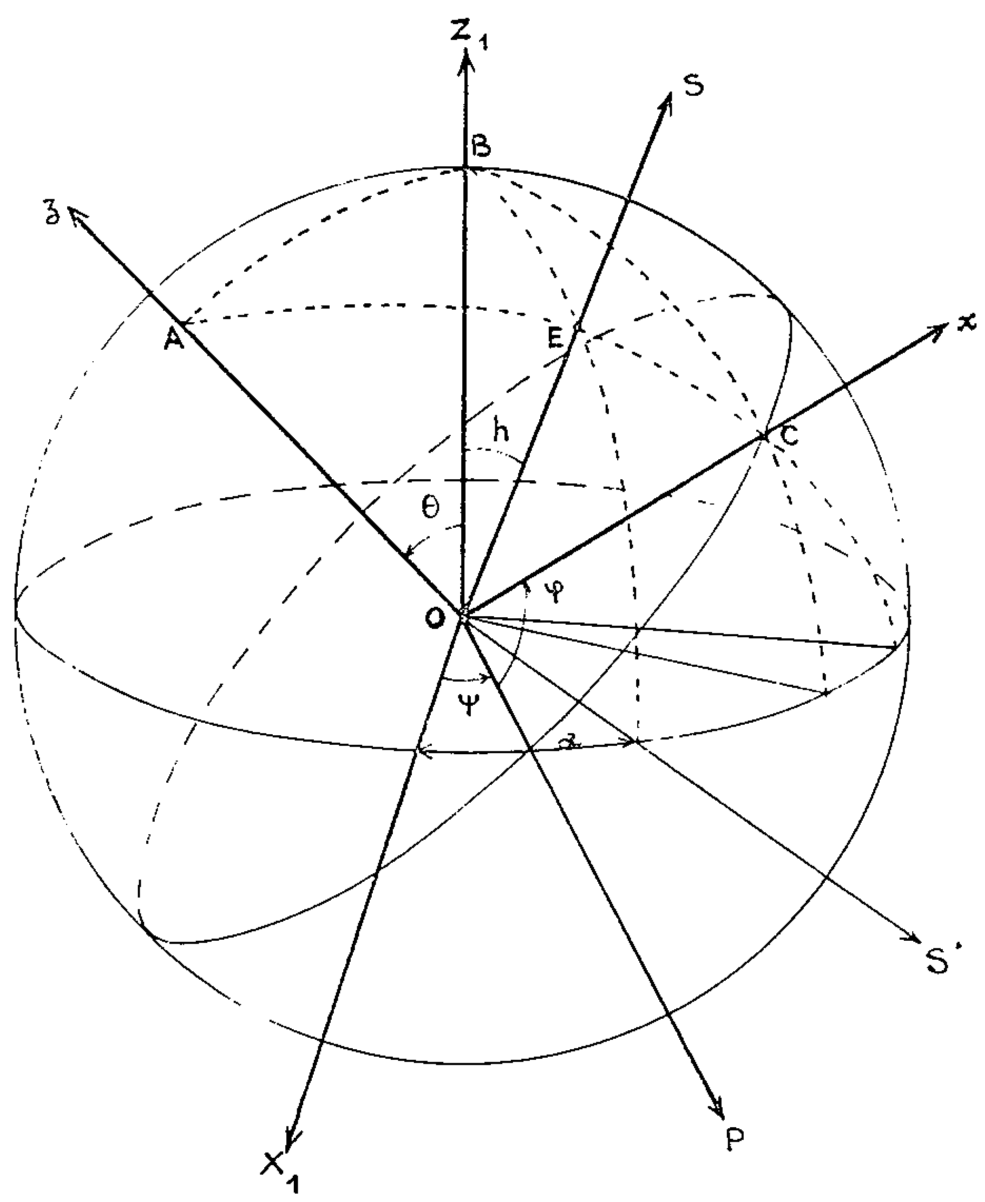
$$x = Z_1 \sin\varphi_0 \sin\theta_0,$$
$$y = Z_1 \cos\varphi_0 \sin\theta_0,$$
$$z = Z_1 \cos\theta_0,$$

puis

$$\theta_0 \quad \text{par} \quad \cos\theta_0 = \frac{z}{Z_1},$$

$$\varphi_0 \quad \text{par} \quad \operatorname{tg}\varphi_0 = \frac{x}{y}.$$

Déterminons maintenant l'angle ψ_0 de précession en utilisant la cellule solaire (*fig.*)



Définissons

$a = (OX_1, OS')$ (azimut du soleil par rapport à T_1),

$h = (OZ_1, OS)$ (distance zénitale du soleil par rapport à T_1),

m tel que $\sin m = \sin\varphi_0 \sin\theta_0$,

A » $\cos A = \dfrac{\sin m}{\sin\theta_0}$,

B_0 » $\cos B_0 = \dfrac{-\operatorname{tg} m}{\operatorname{tg}\theta_0}$,

B_1 » $\operatorname{tg}\dfrac{B_1}{2} = \operatorname{cotg}\dfrac{A+E}{2}\,\dfrac{\cos\dfrac{h-\theta_0}{2}}{\cos\dfrac{h+\theta_0}{2}}$,

E » $\sin E = \dfrac{\sin\theta_0 \sin A}{\sin h}$;

ν » $\sin\nu = \dfrac{\operatorname{tg} m}{\operatorname{tg}\theta_0}$.

Notons que l'angle E ainsi calculé est l'angle du plan (Oz, Ox) avec le plan (OZ_1, OS) définissant ainsi deux positions symétriques par rapport au plan (OZ_1, OS) pour le trièdre (O, x, y, z).

On a alors

$$\psi_0 = (a \pm |B_0 - B_1|) - \nu.$$

On peut connaître les angles d'Euler par rapport au trièdre T_2 qui est fixe.

On fait alors la transformation suivante :

On définit d'abord les matrices de rotation :

$$U(T_0, T_1), \quad U(T_1, T_2), \quad U(T_0, T_2)$$

qui font passer respectivement de T_0 à T_1, T_1 à T_2, T_0 à T_2.

On a

$$U(T_0, T_2) = U(T_0, T_1)\, U(T_1, T_2).$$

Notons d'autre part que la matrice :

$U(T_0, T_1)$ contient les angles φ_0, θ_0, ψ_0,

$U(T_1, T_2)$ contient les angles $\varphi_1 = 0$, $\theta_1 = \delta$ et ψ_1 (δ, angle d'inclinaison du vecteur champ magnétique),

$U(T_0, T_2)$ contient les angles φ, θ, ψ recherchés.

Dans ces conditions : l'équation matricielle précédente nous fournit la valeur cherchée des angles φ, θ, ψ.

Une étude plus détaillée de cette méthode est en cours de publication.

Il est donc possible grâce au couplage de trois magnétomètres et d'une cellule solaire de commencer la restitution de l'attitude d'un engin à l'un quelconque de ces instants t_i en utilisant la méthode de restitution progressive et cela malgré des défaillances techniques.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) F. Bertin, G. Israel et A. Vassy, 3e *Symposium Spatial Européen*, mai 1963.

(2) D. M. Packer et R. Tousey, *Upper Atmosphere Research* Report No. XVII; *A Solar Aspect Indicator for a Rocket, Naval Research Laboratory* Report No. 4024, Septembre 1952.

(3) E. Kupperian et W. Kreplin, *Rev. Scient. Instr.*, 28, n° 1, 1957, p. 14.

(4) Une pointe de fusée de ce modèle, équipée par le Laboratoire de Physique de l'Atmosphère et construite sous sa direction par la Société Sud-Aviation a été exposée à l'exposition d'Astronautique du Bourget en juin 1963.

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, Faculté des Sciences de Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Parcours différentiel des photons produits par un électron de très haute énergie dans une cible épaisse.* Note (*) de M. **Gérard Clément**, présentée par M. Francis Perrin.

En vue de la production d'un spectre de particules à partir d'électrons de très haute énergie, nous donnons une expression approchée, valable dans un très large domaine d'énergie, pour le parcours différentiel des photons produits par gerbes dans une cible supposée infiniment épaisse.

Dans le cadre d'une étude sur la possibilité de fabriquer des faisceaux de muons par photoproduction à partir d'un faisceau d'électrons de très haute énergie (quelques gigaélectrons-volts) [*voir* [1]], nous avons été amené à étudier le problème plus général du calcul du spectre des photons produits par rayonnement de freinage dans une cible épaisse.

Les deux variables suivantes interviennent dans ce problème :

1° t est la distance parcourue dans la cible exprimée en unités X_0, X_0 étant la longueur de radiation du matériau considéré;

2° u est l'énergie d'un électron ou d'un photon exprimée en unités E_0, E_0 étant l'énergie de l'électron primaire.

Soient respectivement $n_\gamma(u, t)\,du$ et $n_e(u, t)\,du$ le nombre de photons et le nombre d'électrons, d'énergie comprise entre u et $u + du$, à la profondeur t. On définit le « parcours différentiel » des particules d'énergie u

$$l(u) = \int_0^\infty n(u, t)\, dt.$$

Posons

$$N(u, t) = \int_u^1 n(y, t)\, dy,$$

$$L(u) = \int_u^1 l(y)\, dy = \int_0^\infty N(u, t)\, dt \quad (\text{« parcours intégral »}).$$

Le nombre ν_e de particules d'énergie E obtenues par électroproduction dans une cible infiniment épaisse est relié à la section efficace de photoproduction σ_γ par la formule

$$\frac{d\nu_e}{dE} = X_0 \mathcal{N} \int_{\frac{E}{E_0}}^1 du\, l_\gamma(u) \frac{d\sigma_\gamma}{dE}(uE_0, E),$$

$\mathcal{N}$ étant le nombre de noyaux par centimètre cube de cible.

Il serait intéressant d'avoir une forme analytique simple pour le parcours différentiel $l_\gamma(u)$ dans l'ensemble de l'intervalle [0, 1]. A notre connaissance, aucune expression de ce type n'a été donnée jusqu'ici.

Les équations des gerbes issues d'un électron de très haute énergie s'écrivent ([2])

$$(1)\qquad \frac{dn_e}{dt}(u,t)=\int_u^1\frac{dy}{y-u}n_e(y,t)\,\Phi\left(\frac{y-u}{y}\right)-\int_0^u\frac{dy}{y}n_e(u,t)\,\Phi\left(\frac{y}{u}\right)+2\int_u^1\frac{dy}{y}n_\gamma(y,t)\,\Psi\left(\frac{u}{y}\right),$$

$$(2)\qquad \frac{dn_\gamma}{dt}(u,t)=-\frac{7}{9}n_\gamma(u,t)+\int_u^1\frac{dy}{u}n_e(y,t)\,\Phi\left(\frac{u}{y}\right),$$

où Φ et Ψ sont respectivement proportionnels aux sections efficaces de rayonnement et de création de paires.

On sait résoudre ce système d'équation dans le cas $u\ll 1$ [*voir* ([2])]. On obtient pour le parcours différentiel d'un photon l'expression

$$(3)\qquad l_\gamma(u)=\frac{0{,}572}{u^2}.$$

Cette expression donne encore de bons résultats si u n'est pas trop voisin de 1. Pour obtenir une expression de $l_\gamma(u)$ sur tout le spectre, nous allons étudier son comportement au voisinage de 1.

Si $u\simeq 1$, les équations des gerbes peuvent s'écrire

$$(1')\qquad \frac{dN_e}{dt}(u,t)=-\frac{4}{3}N_e(u,t)\left[\operatorname{Log}(1-u)+\frac{5}{8}\right]-\frac{4}{3}\int_u^1\frac{dy}{y-u}[N_e(y,t)-N_e(u,t)],$$

$$(2')\qquad \frac{dn_\gamma}{dt}(u,t)=-\frac{7}{9}n_\gamma(u,t)+N_e(u,t).$$

Une solution approchée de (1′) est, en négligeant l'intégrale qui intervient au second membre,

$$N_e(u,t)=e^{\frac{5}{6}t}(1-u)^{\frac{4}{3}t}.$$

Des conditions suffisantes pour cette approximation sont

$$1\ll-\operatorname{Log}(1-u),\qquad \frac{4}{3}t\ll-\operatorname{Log}(1-u).$$

On introduit un paramètre de coupure t_0 (par exemple, $t_0\approx 1$), respectant la condition $(4/3)t_0\ll-\operatorname{Log}(1-u)$, et permettant d'effectuer les approximations

$$L_e(u)=\int_0^\infty dt\,N_e(u,t)\simeq\int_0^{t_0}dt\,N_e(u,t)\simeq\frac{3}{4}\,\frac{1}{-\operatorname{Log}(1-u)-\frac{5}{8}}.$$

L'équation (2′) donne alors, après intégration sur t,

$$(4)\qquad l_\gamma(u)=\frac{9}{7}L_e(u)=\frac{0{,}964}{-\operatorname{Log}(1-u)-0{,}625}.$$

Nous proposons, pour $l_\gamma(u)$, l'approximation simple suivante :

$$(5)\qquad l_\gamma(u)=\frac{0{,}964}{-\operatorname{Log}(1-u^2)+0{,}686u^2-0{,}5u^4}.$$

En effet, quand $u \to 0$,

$$l_\gamma(u) \sim \frac{0{,}572}{u^2};$$

quand $u \to 1$,

$$l_\gamma(u) \sim \frac{0{,}964}{-\operatorname{Log}(1-u) - 0{,}51}.$$

L'expression (5) permet de calculer pratiquement tout le spectre de particules produites dans une cible épaisse à partir d'un électron de très haute énergie.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) G. CLÉMENT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4604.

(2) B. ROSSI, *High Energy Particles*, Prentice-Hall, 1952, p. 236 et 244.

(*Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France.*)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Fluctuations de polarisation et stabilité en fréquence d'un laser hélium-néon.* Note (*) de MM. **Michel Dumont** et **Georges Durand**, présentée par M. André Léauté.

Un laser hélium-néon à miroirs internes fonctionnant en impulsions émet un faisceau infrarouge dont la polarisation fluctue aléatoirement. On montre, par l'étude des battements entre modes, que l'existence ou l'absence de ces fluctuations correspond à des fréquences déterminées des modes oscillants du Pérot-Fabry. On en déduit une méthode de stabilisation et de recalage absolu des fréquences optiques à 10^{-8} près.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons déjà donné les premiers résultats de notre étude sur la polarisation et le couplage des modes d'un laser hélium-néon.

Ce laser, à miroirs internes, fonctionne à $\lambda = 1{,}15\ \mu$. Il est excité par une décharge H. F. découpée en créneaux. La durée de chaque créneau, de l'ordre de quelques centaines de microsecondes, est suffisante pour que le laser atteigne son régime permanent. Les observations qui suivent portent sur cette période de régime permanent.

En accord avec la théorie de Tang et Statz ([2]), deux modes longitudinaux successifs sont polarisés rectilignement suivant des directions orthogonales. Ces directions sont, dans notre laser, déterminées par les anisotropies du milieu, donc fixes dans l'espace. Quelle que soit leur polarisation, l'intensité des modes ne dépend que de leur position dans la raie de fluorescence choisie ([3]). D'une impulsion à l'autre, les modes peuvent échanger aléatoirement leur polarisation, chacun gardant alors la même intensité s'il ne se déplace pas sur le profil de la raie ([3]). En général, il en résulte des fluctuations d'intensité lorsqu'on observe le faisceau laser derrière un polariseur orienté suivant l'une des directions privilégiées. Si un seul mode oscille, il est polarisé aléatoirement suivant l'une ou l'autre de ces directions et les fluctuations sont totales.

Lorsque deux modes oscillent simultanément, le polariseur ne laisse passer que la lumière émise par un seul mode. Nous mesurons ainsi l'intensité tantôt d'un mode, tantôt de l'autre. Dans le cas de la figure 1 *a*, les modes sont placés dans la raie de façon dissymétrique, il y a donc des fluctuations d'intensité. Dans le cas de la figure 1 *b*, au contraire, les deux modes ont la même intensité et il n'y a pas de fluctuations. Si le profil de leur courbe d'intensité est symétrique, les modes sont alors équidistants du centre de la raie.

Lorsqu'on modifie la fréquence des modes, en faisant varier la longueur du laser, les fluctuations disparaissent chaque fois que deux modes consécutifs ont la même intensité, comme l'indique la figure 2. Ceci explique la périodicité en $\lambda/2$ déjà signalée ([1]).

Les fluctuations sont, au contraire, au maximum lorsqu'un mode se trouve au centre de la raie. Dans ce cas, il ne pourrait y avoir, par raison de symétrie, qu'un seul mode, ou trois si le gain est suffisant.

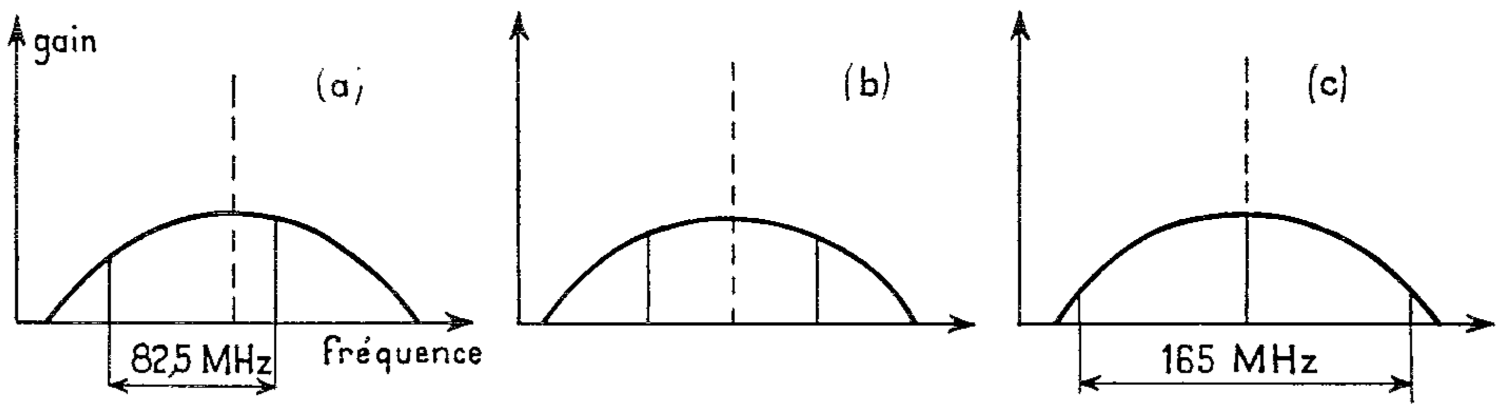


Fig. 1. — Différentes configurations des modes dans la raie de fluorescence. La courbe donne le gain au-dessus du seuil en l'absence d'oscillation. La courbe d'intensité d'un mode en fonction de sa fréquence s'en déduit [Lamb ([6])] et lui est proportionnelle à la limite des faibles intensités, cas de notre laser.

L'apparition d'un troisième mode se manifeste par une diminution de l'amplitude des fluctuations : à la même polarisation que le plus faible des deux modes déjà existants et leurs intensités s'ajoutent. Cette explication est confirmée par l'apparition de battements à 165 MHz ([4]) (*fig.* 1 *c*).

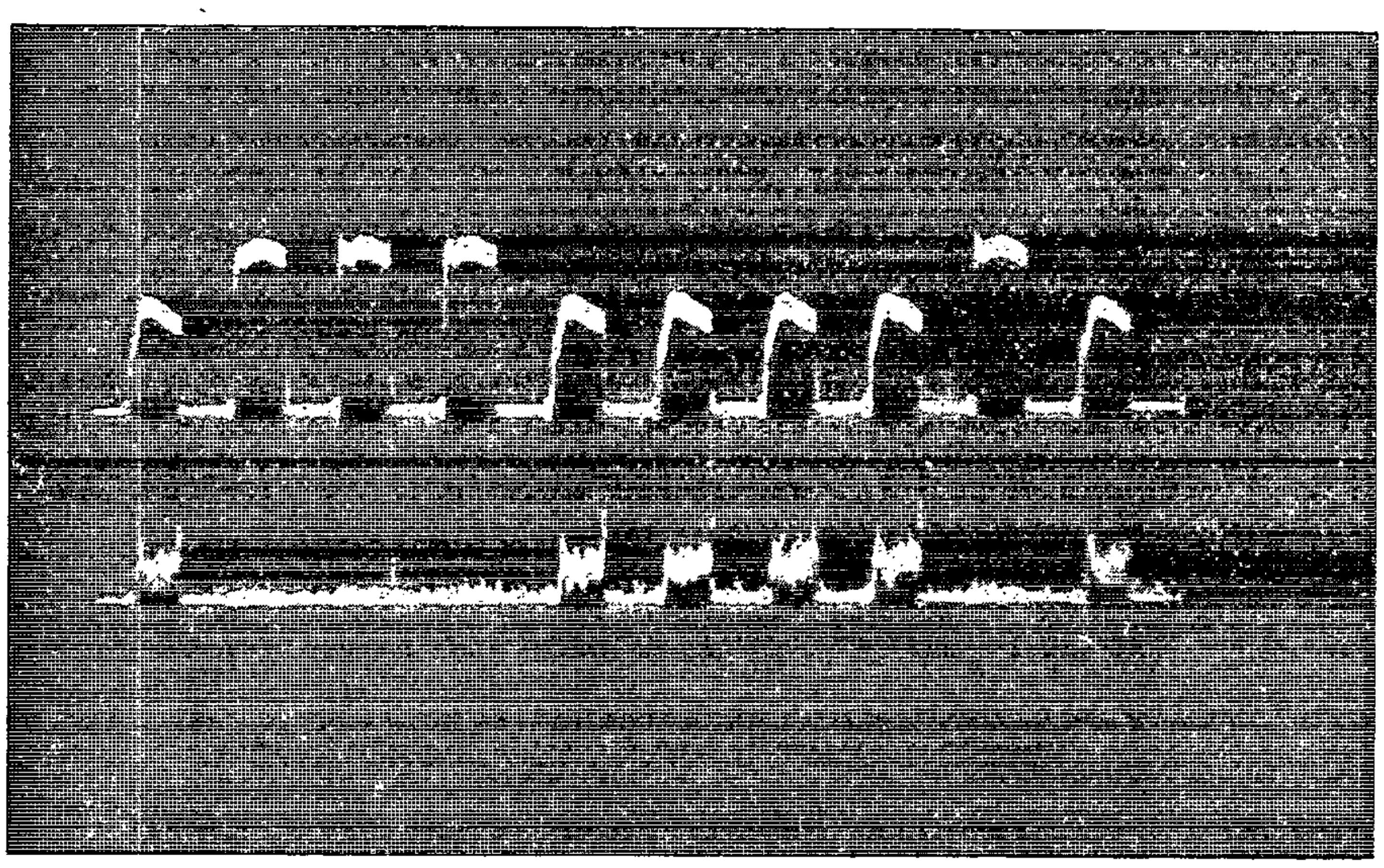


Fig. 2. — Cas de trois modes symétriques dans la raie (*fig.* 1 *c*) : Opposition de phase entre les fluctuations du signal derrière le polariseur (*en haut*) et du battement à 165 MHz derrière le même polariseur (*en bas*), les deux traces sont synchrones.

Les battements se produisent entre les deux modes latéraux qui sont de faible intensité et de même polarisation. Il en résulte que les battements observés derrière le même polariseur que le signal fluctuent jusqu'au zéro, et il y a opposition de phase avec les fluctuations de celui-ci (*fig.* 2).

Ces résultats expérimentaux n'ont pas confirmé la première interprétation ([1]) que nous suggérions d'après la théorie phénoménologique de

Bennett ([5]). Comme l'a montré Lamb ([6]), le couplage entre modes est faible dans le cas des lasers à gaz. Il diminue avec la puissance et pour les intensités que nous obtenons, il est particulièrement faible. Pour tous les effets exposés ici, il est donc possible d'admettre en première approximation, que les modes sont indépendants les uns des autres, sauf en ce qui concerne la polarisation. Une analyse plus fine de l'intensité de chaque mode nous permettra d'étudier le couplage.

La disparition des fluctuations du signal est un critère qui permet de lier, de façon stricte, la fréquence des modes au profil de la raie. Les fluctuations sont assez sensibles à la position des modes pour qu'on puisse, par cette méthode, se recaler en fréquence avec une précision absolue de l'ordre du mégahertz, c'est-à-dire de 3.10^{-8} sur la fréquence. Cette méthode n'a toutefois d'intérêt métrologique que si la raie de fluorescence est suffisamment symétrique dans une zone de fréquence de l'ordre de quelques intervalles entre modes; nous étudions actuellement cette symétrie.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

([1]) B. DECOMPS, M. DUMONT et G. DURAND, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1705.

([2]) TANG et STATZ, *Phys. Rev.*, 128, 1962, n° 3, p. 1013-1021.

([3]) Plusieurs raisons nous font admettre que la surtension de la cavité est indépendante de la polarisation. En particulier, même à des niveaux très faibles, les fréquences d'apparition des deux polarisations restent très voisines [*cf.* ([1])].

([4]) Les battements entre modes sont détectés par la méthode due à FORRESTER et coll., *Phys. Rev.* 99, 1955, p. 1691-1700.

([5]) BENNETT, Suppl. *Applied Optics*, décembre 1962, p. 24-61.

([6]) LAMB, *General theory of the maser oscillator* (*International School of Physics « Enrico Fermi »*, XXXI Course, 1963.); *Phys. Rev.* (sous presse).

(*Laboratoire de Physique, École Polytechnique.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Manifestations spectroscopiques dans l'infrarouge lointain de l'autoassociation du pyrrol.* Note (*) de M. **Vincenzo Lorenzelli** et Mlle **Andreina Alemagna**, présentée par M. Jean Lecomte.

Spectres du pyrrol, du tiophène et du furanne en phase liquide, purs et en solution assez concentrée, dans l'infrarouge lointain (25-150 μ). Attribution de l'absorption de basse fréquence du pyrrol, centrée vers 110 cm^{-1}, à une vibration intermoléculaire des complexes formés par liaison hydrogène. Discussion des caractéristiques de la bande observée.

A. Le phénomène d'autoassociation du pyrrol, en phase liquide pur et en solution assez concentrée, a été mis en évidence et étudié par différentes méthodes : par cryoscopie (1); par polarisation diélectrique [(2), (3)]; par spectroscopie infrarouge [(4), (5)], Raman (6), et par résonance magnétique nucléaire (7). Mais les résultats obtenus jusqu'à présent ne permettent pas d'aboutir à un choix univoque entre les types d'association possibles, à savoir dimères ouverts ou fermés (*fig.* 1, A et B), ou multimères en chaîne (*fig.* 1 C).

Il était alors intéressant de chercher aussi, dans cette substance, l'existence de manifestations de basse fréquence des associations moléculaires, que nous avons déjà mises en évidence dans d'autres composés contenant la liaison hydrogène, et notamment dans les acides monocarboxyliques (8) et dicarboxyliques (9).

B. Le spectre du pyrrol liquide pur (0,2 mm), mesuré entre 400 et 70 cm^{-1} avec un spectromètre à réseau (10) et une technique expérimentale (11) déjà décrits, est représenté dans la figure 2. Le spectre en solution assez concentrée dans le tétrachlorure de carbone (2 mm) garde essentiellement la même allure.

On remarque une très large absorption, centrée vers 110 cm^{-1}, qui n'existe pas dans le thiophène ni dans le furanne. Ces deux composés montrent, en effet, dans la région étudiée, une transmission pratiquement constante d'environ 50 % pour une épaisseur de 1 mm.

La bande observée ne peut pas être reliée à une vibration fondamentale du pyrrol dont l'attribution complète a été faite par R. C. Lord et F. A. Miller (12) sans faire intervenir de fréquences si basses. Elle est donc, sans doute, à attribuer à une vibration intermoléculaire. Cette conclusion se confirme par l'étude des solutions de pyrrol dans le CCl_4, à différentes concentrations : elle a montré une diminution de l'intensité de la bande par dilution plus rapide que celle prévue par la loi de Lambert-Beer.

La fréquence correspondant au maximum est ici considérablement plus basse que dans les acides carboxyliques étudiés précédemment (acide formique : 210 cm^{-1}; acide acétique : 178 cm^{-1}). Ce déplacement ne peut pas s'expliquer par un effet de masse, mais doit être relié plutôt à la

remarquable différence de force des deux types de liaisons. En effet, les liaisons du complexe en question sont du type N—H... (sextet aromatique π), avec une énergie de l'ordre de 1 kcal/mol, d'après les mesures calorimétriques de R. H. Linnell et coll. ([13]). Pour les acides carboxyliques, l'enthalpie de formation du complexe par pont d'hydrogène est beaucoup plus élevée [environ 7 kcal/mol ([14])].

Bien qu'il n'ait pas été possible de mettre en évidence une structure complexe dans la bande du pyrrol, comme nous l'avions fait pour l'acide formique, l'allure des spectres et la forme de la bande se présentent comme

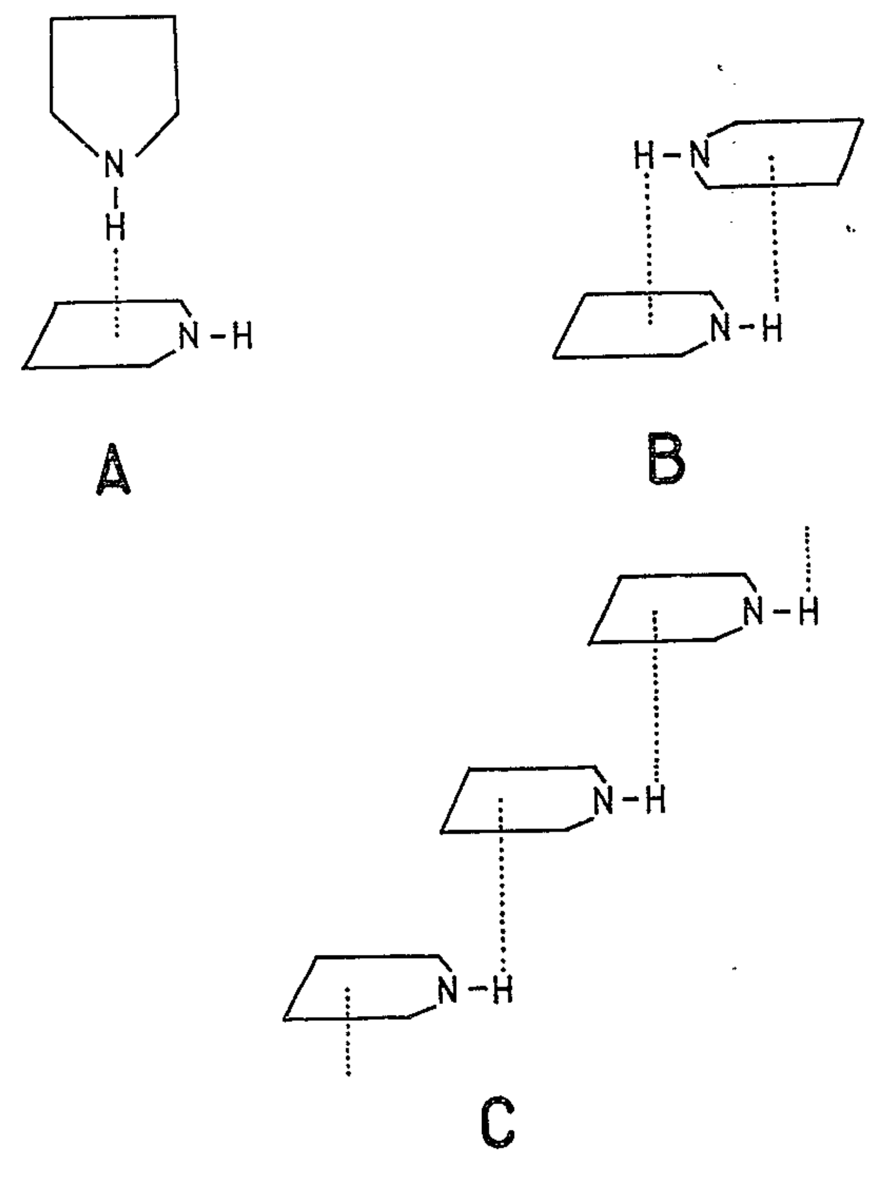


Fig. 1.

très semblables dans les deux cas. Mais, dans le pyrrol, il ne se vérifie, par dilution dans CCl_4, ni le rétrécissement marqué ni le déplacement de la bande, que nous avions montré dans l'acide formique.

Nous avons expliqué ces modifications caractéristiques du spectre de l'acide formique comme dues au changement de type d'association (polymère → dimère fermé), en passant de l'état liquide à la solution de concentration moyenne. Les résultats obtenus pour le pyrrol montrent que la dilution dans CCl_4, jusqu'à des concentrations moyennes, n'entraîne pas, dans ce cas, de changement du type d'association par rapport au liquide pur. La formation des dimères doit probablement se vérifier seulement aux grandes dilutions, qu'on ne peut pas atteindre, faute d'un solvant transparent dans l'infrarouge lointain sous des épaisseurs supérieures à quelques millimètres.

D'après les considérations ci-dessus, les caractéristiques de la bande, que nous avons observée, semblent donc favorables à l'existence de multimères dans le pyrrol liquide pur et en solution assez concentrée, par analogie avec le cas de l'acide formique liquide. Il faut toutefois remarquer que la largeur de l'absorption doit aussi être déterminée par les caractéristiques d'anharmonicité des vibrations de ce type. Nous espérons parvenir à une interprétation plus satisfaisante par les études en cours sur l'effet de température.

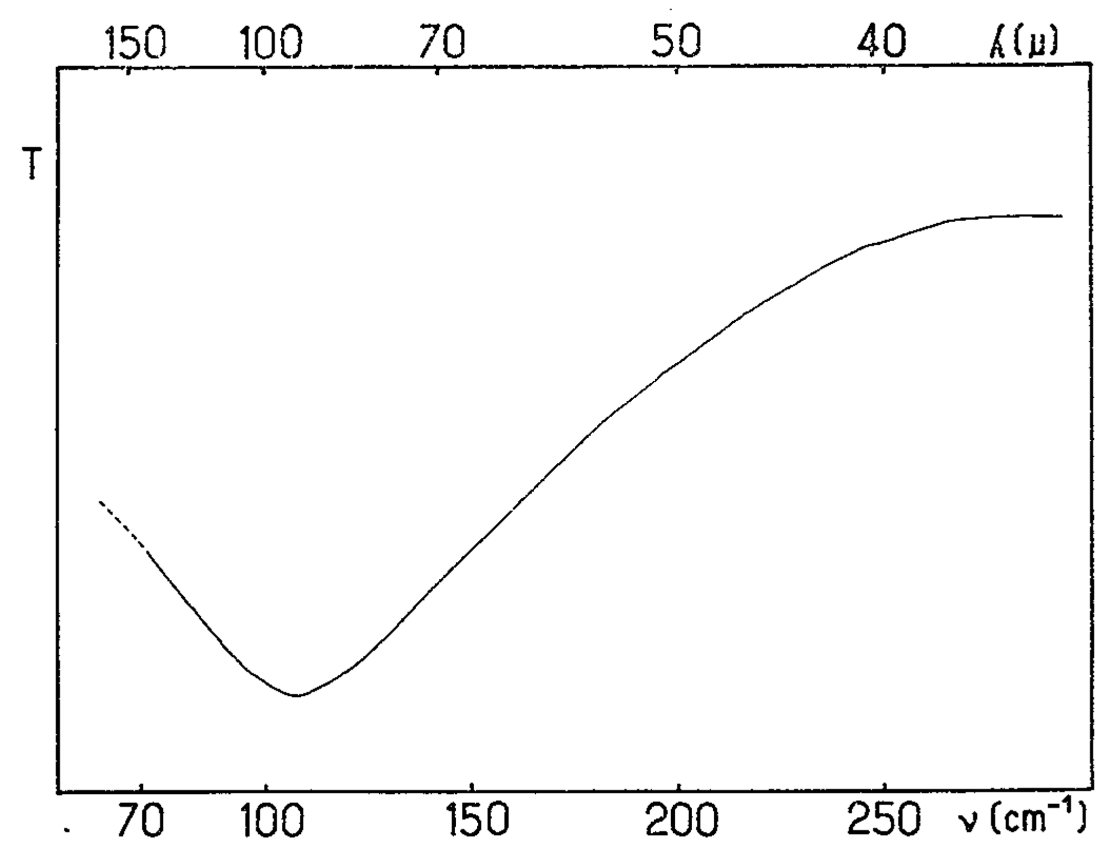


Fig. 2.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) M. T. SARDIÑA et C. BONINO, *Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna*, 12, 1954, p. 155.

(2) A. M. MARINANGELI, *Ann. Chim.*, 44, 1954, p. 211.

(3) P. TUOMIKOSKI, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1054; *Ibid.*, 22, 1954, p. 2096; *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 318; *Ibid.*, 16, 1955, p. 347; *Mikrochim. Acta*, 1955, p. 505.

(4) P. MIRONE, *Atti Accad. Lincei*, 11, 1951, p. 365; P. MIRONE et M. VAMPIRI, *Ibid.*, 12, 1952, p. 405; P. MIRONE et G. FABBRI, *Gazz. Chim. Ital.*, 86, 1956, p. 1079.

(5) N. FUSON, M.-L. JOSIEN, R. L. POWELL et E. UTTERBACK, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 145; M.-L. JOSIEN et N. FUSON, *Ibid.*, 22, 1954, p. 1169.

(6) G. B. BONINO et R. MANZONI-ANSIDEI, *Atti. Accad. Lincei*, 22, 1935, p. 349.

(7) J. A. HAPPE, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 72.

(8) V. LORENZELLI, *Ann. Chim.*, 53, 1963, p. 1018.

(9) V. LORENZELLI et A. ALEMAGNA, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3626.

(10) V. LORENZELLI, *Rev. Opt.*, 42, 1963, p. 129.

(11) P. DELORME et V. LORENZELLI, *J. Phys. Rad.* 23, 1962, p. 589.

(12) R. C. LORD et F. A. MILLER, *J. Chem. Phys.*, 10, 1942, p. 328.

(13) R. H. LINNELL, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 179; S. N. VINOGRADOV R. H. LINNELL, *Ibid.*, 23, 1955, p. 93; H. J. WIMETTE et R. H. LINNELL, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 546.

(14) G. C. PIMENTEL et A. L. MC CLELLAN, *The Hydrogen Bond*, Freeman and Co., San Francisco, 1960, p. 210.

(Laboratoire des Recherches physiques, Département Infrarouge, Sorbonne.)

RAYONS X. — *Nouvelles recherches sur les spectres d'absorption* M *des éléments transuraniens (plutonium et américium).* Note (*) de Mlle **Yvette Cauchois**, Mme **Christiane Bonnelle** et M. **Louis de Bersuder**, présentée par M. Francis Perrin.

Après le spectre d'absorption M du plutonium métallique, les auteurs ont analysé comparativement celui du plutonium à l'état d'oxyde. La technique expérimentale a été étendue à l'américium, dans l'oxyde.

Poursuivant l'étude des spectres X des éléments transuraniens entreprise dans notre laboratoire avec l'appui du Commissariat à l'Énergie atomique, et après avoir étudié le spectre d'absorption M du plutonium à l'état métallique ([1]), nous avons recherché celui du plutonium présent dans l'oxyde PuO_2 et celui de l'américium présent dans AmO_2 apparemment purs ([2]). On sait que leurs structures cristallines sont cubiques à faces centrées; des contrôles ont été effectués par diffraction X. L'isotope employé est pour le plutonium ici encore l'isotope 239, essentiellement émetteur α; pour l'américium l'isotope 241 qui se désintègre aussi avec émission α mais qui émet, en outre, des rayonnements γ et X intenses, de basse énergie.

Les écrans absorbants ont été réalisés par sédimentation à partir de suspensions de poudre fine d'oxyde dans du dioxane additionné de polystyrène jouant le rôle de liant. Dans le cas de PuO_2, des feuilles de mylar de 6 μ d'épaisseur sont employées comme support. Cependant, on a constaté que le mylar est détruit par le rayonnement X ou γ mou. Ainsi, les écrans de PuO_2 sur mylar deviennent inutilisables après quelques centaines d'heures d'utilisation sous faisceau X primaire, quoique l'oxyde lui-même se conserve bien, sans modification chimique apparente. L'altération du mylar en quelques jours sous l'effet de la forte activité de ^{241}Am, proscrit son emploi pour la préparation d'écrans durables; les dépôts ont donc été faits sur des feuilles d'aluminium laminé de 5 μ d'épaisseur; chaque écran est placé dans un petit sachet de protection en polythène. Notre montage, en fonctionnement dans les locaux du Département du plutonium au Commissariat à l'Énergie atomique, a déjà été décrit [([1]), ([3])]; des pièces complémentaires y ont été introduites dans le cas de l'américium, afin de protéger l'émulsion photographique contre le rayonnement propre de l'écran. Aucune contamination du spectrographe n'a été constatée jusqu'à présent.

Le spectre de PuO_2 a été complètement analysé, c'est-à-dire que nous avons, comme pour le métal, observé les cinq discontinuités d'absorption M et mesuré, soit sur clichés originaux, soit sur enregistrements microphotométriques, la position des différentes discontinuités et des structures d'absorption qu'elles présentent. Les conditions expérimentales ont été

amenées à être aussi proches que possible de celles correspondant à notre étude du métal; la nature de l'écran absorbant introduit cependant quelques différences; la mesure de M_I, en particulier, a été plus difficile.

Nous pouvons comparer les spectres du métal et de l'oxyde ([4]). Dans le tableau, le déplacement Δ d'une discontinuité ou structure d'absorption pour l'oxyde par rapport au métal est indiqué en électrons-volts, avec le signe + s'il a lieu vers les grandes énergies. La figure 1 montre comment

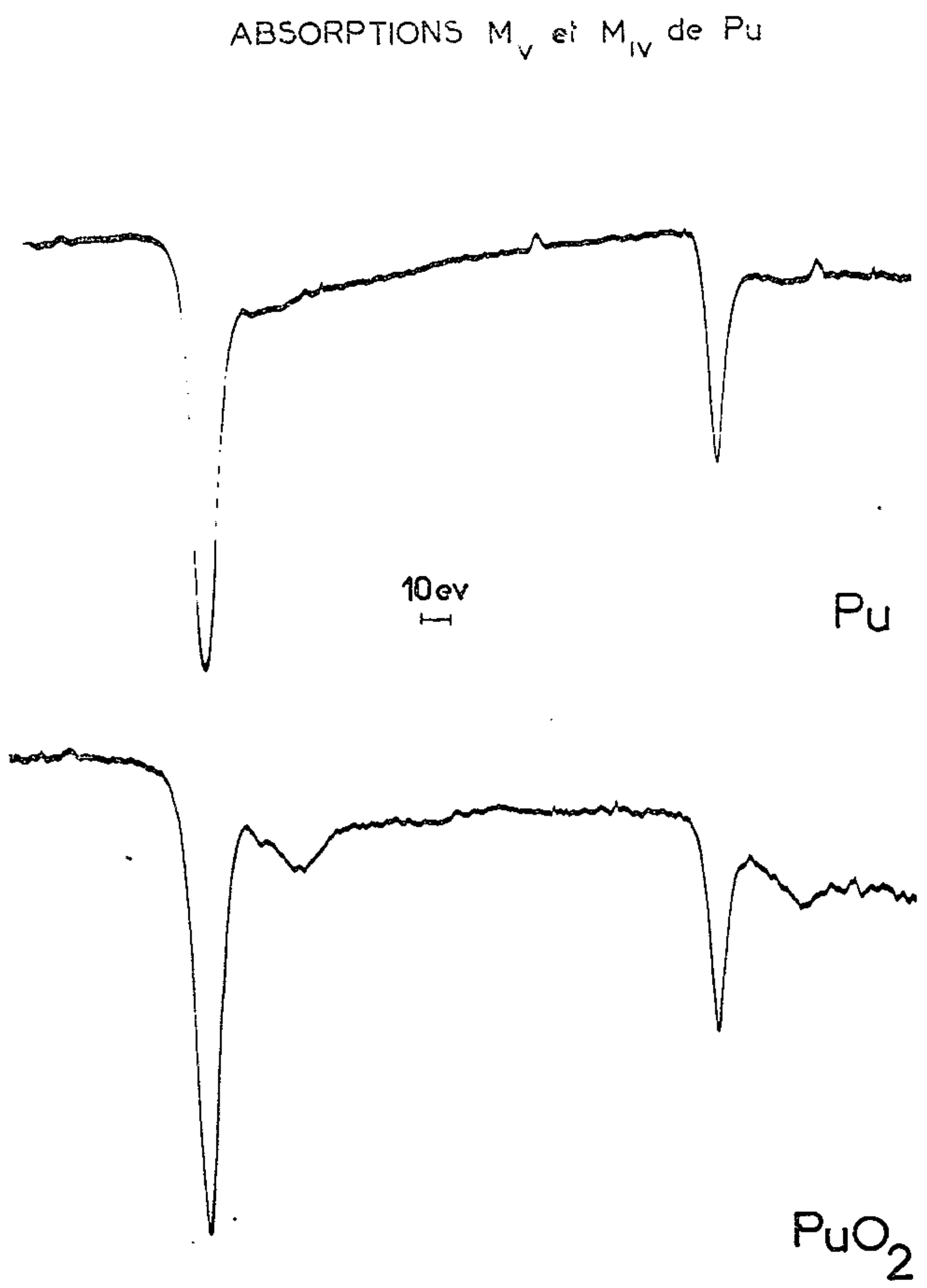


Fig. 1.

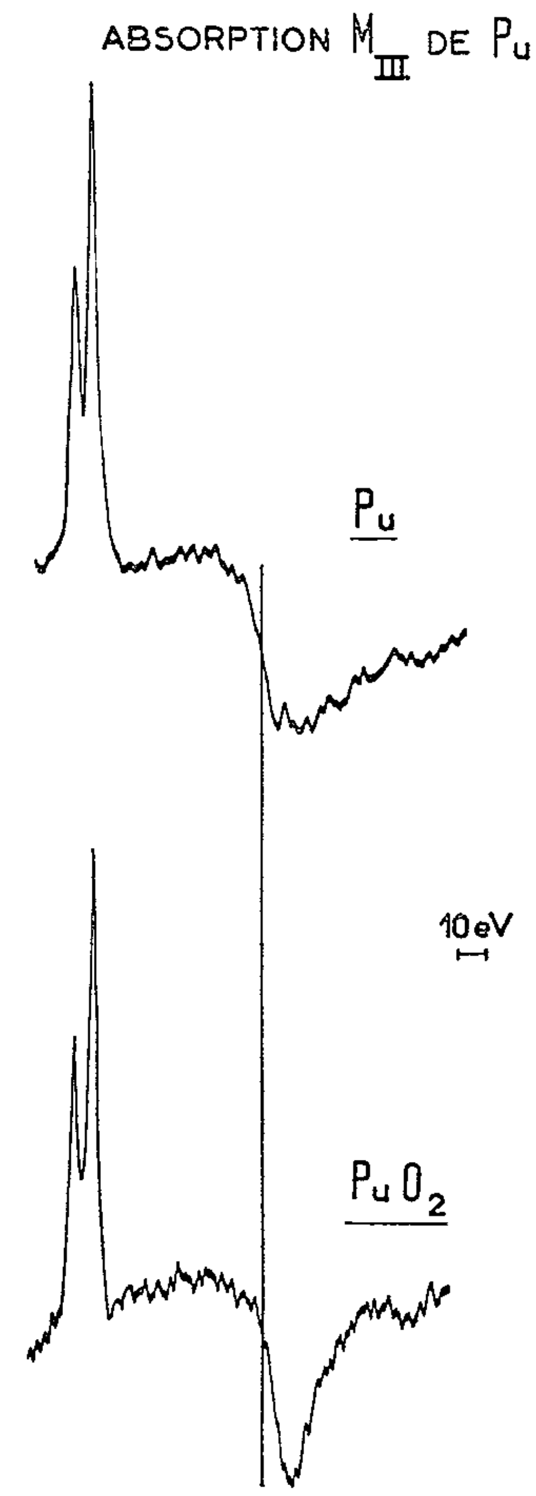


Fig. 2.

les raies blanches (notées R. B.) voisines des discontinuités M_V et M_{IV} changent quelque peu de forme dans l'oxyde et s'accompagnent alors d'un ou deux autres maximums d'absorption que nos spectres pour le métal ne montrent pas quoiqu'ils soient plus contrastés; bien que cela n'apparaisse pas sur la figure 1, les observations à fort grossissement laissent apparaître, comme pour le métal, une structure double de la première raie blanche M_V. Pour cette raie blanche, le déplacement du bord de grande longueur d'onde qui forme d'ailleurs la discontinuité, reste faible et a lieu vers les basses énergies. Au contraire, les déplacements de M_{III} et de M_{II} qui sont comparables entre eux, sont plus importants

et ont lieu vers les grandes énergies. La figure 2 illustre ce point. Elle indique aussi que la valeur relative du coefficient d'absorption pour les fréquences légèrement supérieures à celles des discontinuités M_{III} ou M_{II} augmente lorsqu'on passe du métal à l'oxyde. Des modifications analogues s'observent sur M_I, mais avec un déplacement beaucoup plus considérable de la position de la discontinuité et du maximum d'absorption contigu. Les résultats des mesures pour les spectres M_{III} et L_{III} semblent compatibles entre eux, compte tenu de la précision possible, nettement inférieure dans la région L [(5), (6)]. Le tableau rapporte les résultats des mesures (7).

		λ(uX).	$\frac{\nu}{R}$.	eV.	Δ(eV).	Structures.	Δ(eV)).
M_V.	Disc.......	3 279,$_3$	277,8$_9$	3 772,$_4$	−1,2	1er max.	+17
						1er min.	+23
	R. B.......	3 276,$_2$	278,1$_5$	3 775,$_9$	+2,3	2e max.	+28
						2e min.	+37
M_{IV}.	Disc.......	3 119,$_0$	292,1$_7$	3 966,$_2$	−1,5	max.	+15
	R. B.......	3 116,$_5$	292,4$_0$	3 969,$_3$	+1,6	min.	+35
M_{III}.	Disc.......	2 706,$_5$	336,7$_0$	4 570,$_7$	+5,$_6$	–	–
	R. B.......	2 703	337,1	4 576	+3	–	–
M_{II}.	Disc.......	2 227,$_9$	409,0$_3$	5 552,$_6$	+4,$_1$	–	–
	R. B.......	2 225	409,6	5 560	–	–	–
M_I	Disc.......	2 080,$_5$	438,0$_0$	5 945,$_8$	+20	–	–

On peut concevoir que l'éloignement des « atomes » de plutonium dans le réseau cristallin de l'oxyde et la perturbation des états *5f*, *6d*, *7s*, *7p* par l'établissement de la liaison avec l'oxygène à caractère ionique partiel,

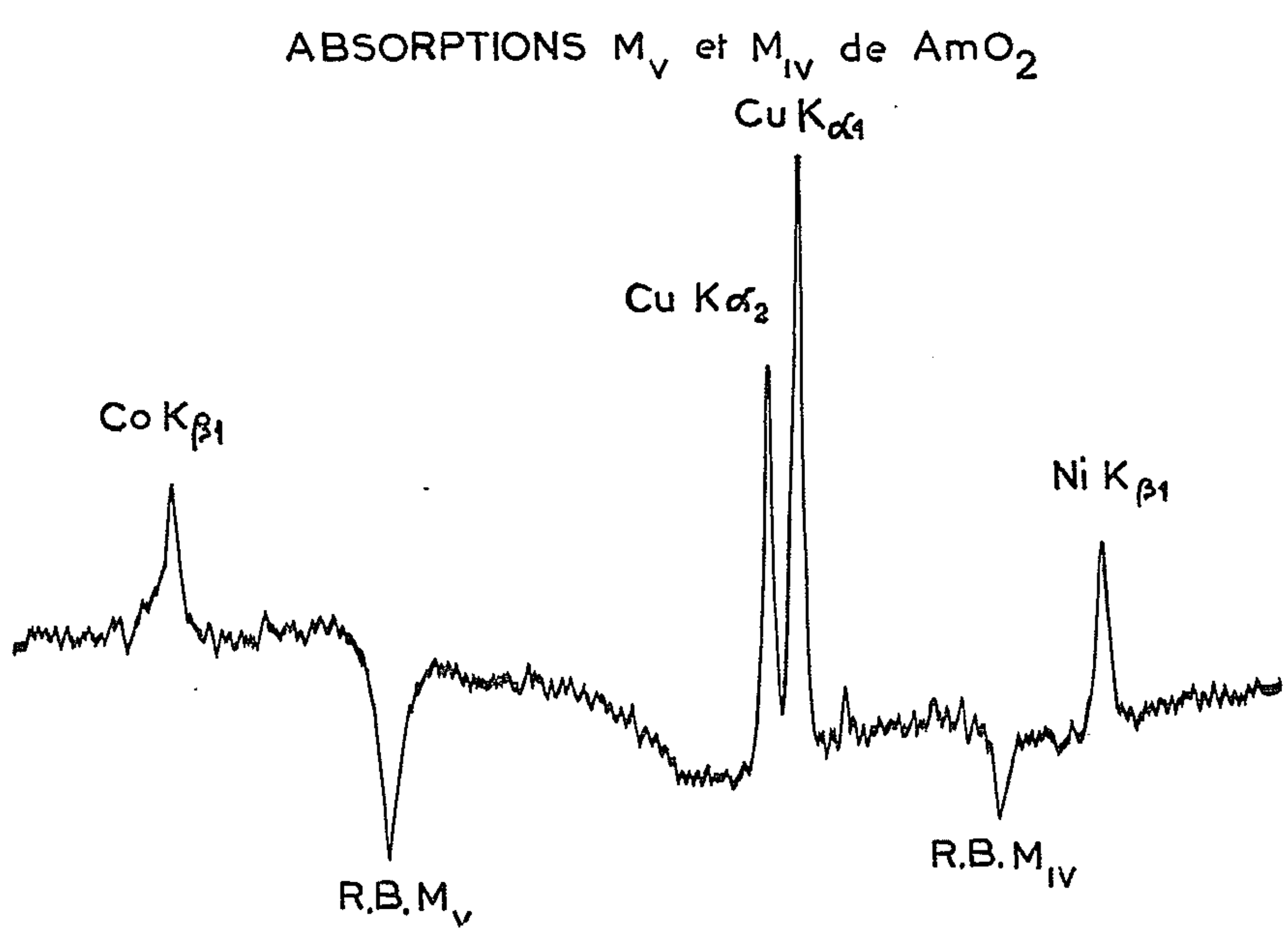


Fig. 3.

abaisse légèrement les orbitales $5f$ vides tout en élevant les états d ou s comme l'indiquent ces observations. Mais si l'on admet que la perturbation des niveaux profonds en jeu reste sensiblement la même pour chacun, on devrait croire que les transitions les plus probables à partir de M_I se font vers des états à caractère p très éloignés du fond de la bande de conductibilité; peut-être alors vers des orbitales dérivées de celles de l'oxygène. La première structure d'absorption après la raie blanche M_V a une position telle que l'on pourrait l'attribuer à une transition de l'électron $3d^{5/2}$ vers ces mêmes états p, mais ce n'est là qu'une remarque.

En ce qui concerne l'américium, le travail est rendu difficile par la forte émission électromagnétique qui impose d'accélérer les manipulations sous boîte à gants et d'en diminuer la fréquence, afin de rester dans la limite des doses de tolérance pour l'expérimentateur.

L'étude n'est pas terminée. Nous donnons ici (*fig.* 3), l'une des premières courbes microphotométriques obtenues, malgré ses quelques irrégularités. Elle montre bien les discontinuités M_V et M_{IV} avec les raies blanches très prononcées qui les accompagnent.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) Y. Cauchois, C. Bonnelle et L. de Bersuder, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 112.

(2) A. Courtois a pris une part très efficace à l'expérimentation.

(3) Y. Cauchois, *Proc. Xth Colloquium Spectroscopicum Internationale*, 1962 (Spartan Books).

(4) Y. Cauchois, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(5) Y. Cauchois, I. Manescu et F. Le Berquier, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1780.

(6) Y. Cauchois, L. de Bersuder et I. Manescu, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1042.

(7) C. Hague a contribué à ces mesures.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Émission stimulée dans l'antimoniure d'indium.* Note (*) de MM. **Maurice Bernard, Claude Chipaux, Georges Duraffourg, Michel Jean-Louis, Jean Loudette** et **Jean-Pierre Noblanc**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Nous avons observé dans InSb à 35°K une émission lumineuse à 5,28 μ présentant les caractéristiques de l'émission stimulée : superradiance et raie étroite.

L'émission stimulée et l'oscillation électromagnétique à des fréquences lumineuses ont été observées d'abord dans l'arseniure de gallium ([1]) puis dans de nombreux autres semi-conducteurs et tout récemment dans l'antimoniure d'indium ([2]). A cet effet on utilise une diode fortement polarisée en direct sous une tension supérieure au potentiel de la bande interdite. De part et d'autre de la barrière sont injectés des porteurs, électrons et trous, dont la différence des potentiels chimiques est égale à la différence de potentiel aux bornes de la jonction. On réalise ainsi la condition nécessaire pour l'émission induite bande à bande, établie par deux d'entre nous ([3]). Pour une polarisation suffisante de la diode le coefficient d'amplification due à l'émission stimulée des transitions bande à bande est pour certaines fréquences supérieur au coefficient d'absorption des porteurs libres; il y a alors un taux net d'amplification dans le matériau et l'on observe une émission supérieure à l'émission spontanée accompagnée d'un rétrécissement de la raie ([4]).

Nous avons étudié des diodes d'antimoniure d'indium tirées par la méthode de Czochralski avec les dopages suivants : type n : $\sim 10^{16}$ cm^{-3}; type p : $\sim 10^{18}$ cm^{-3}. Les diodes ont des sections de $0,6 \times 0,8$ mm et une longueur de 2 mm. On observe la lumière émise par la tranche et focalisée, soit sur un détecteur pour l'étude du rayonnement total, soit sur la fente d'entrée d'un spectrographe à réseau utilisé avec un pouvoir de résolution de 1000.

Nous injectons dans la diode des impulsions de courant de 2,4 μs de durée à une fréquence de répétition de 5 Hz. Nous détectons la lumière sur une diode photovoltaïque d'antimoniure d'indium refroidie à la température de l'azote liquide. Le signal est amplifié et observé sur l'écran d'un oscilloscope. Le temps de montée de la chaîne cellule détectrice et amplificateur est d'environ 1 μs.

La figure 1 montre pour une diode la courbe de l'intensité lumineuse totale à différentes températures, en fonction du courant injecté. A 35°K on note une superradiance à partir de 30 A soit une densité de courant de 6 000 A/cm². Vers 60 A l'intensité lumineuse passe par un maximum. Nous interprétons la décroissance du signal par un échauffement de la diode. Ce phénomène de décroissance a également été remarqué pour d'autres diodes aux températures de 77 et 55°K.

L'analyse spectrale de la lumière pour une intensité de courant de 60A et une température de 35°K montre une raie centrée sur la longueur d'onde de 5,28 μ et large de 50 Å qui correspondent au pouvoir de résolution du spectrographe (*fig.* 2). Lorsque les populations d'électrons et trous ne sont pas dégénérées le spectre de l'émission spontanée est de la forme $A (h\nu - E_G)^{1/2} \exp - (h\nu/kT)$ et a une largeur en énergie de l'ordre de kT. Dans les conditions de dopage de la diode étudiée et surtout pour la polarisation utilisée, les populations dans les bandes (principalement dans la

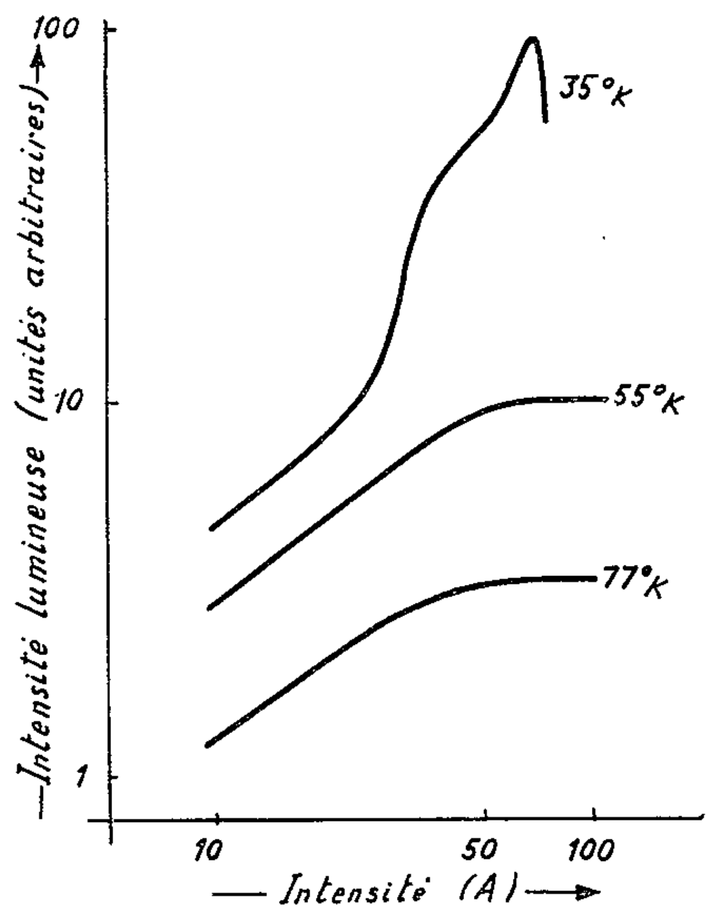


Fig. 1.

bande de conduction) sont dégénérées et le spectre de l'émission spontanée a une largeur supérieure à kT [4]. Or kT correspond à une largeur de 650 Å soit environ 13 fois la largeur observée. La superradiance et le retrécissement de la raie au maximum de l'intensité lumineuse montrent que nous avons observé l'émission induite dans l'antimoniure d'indium.

M. Edmond Batifol a bien voulu préparer les échantillons.

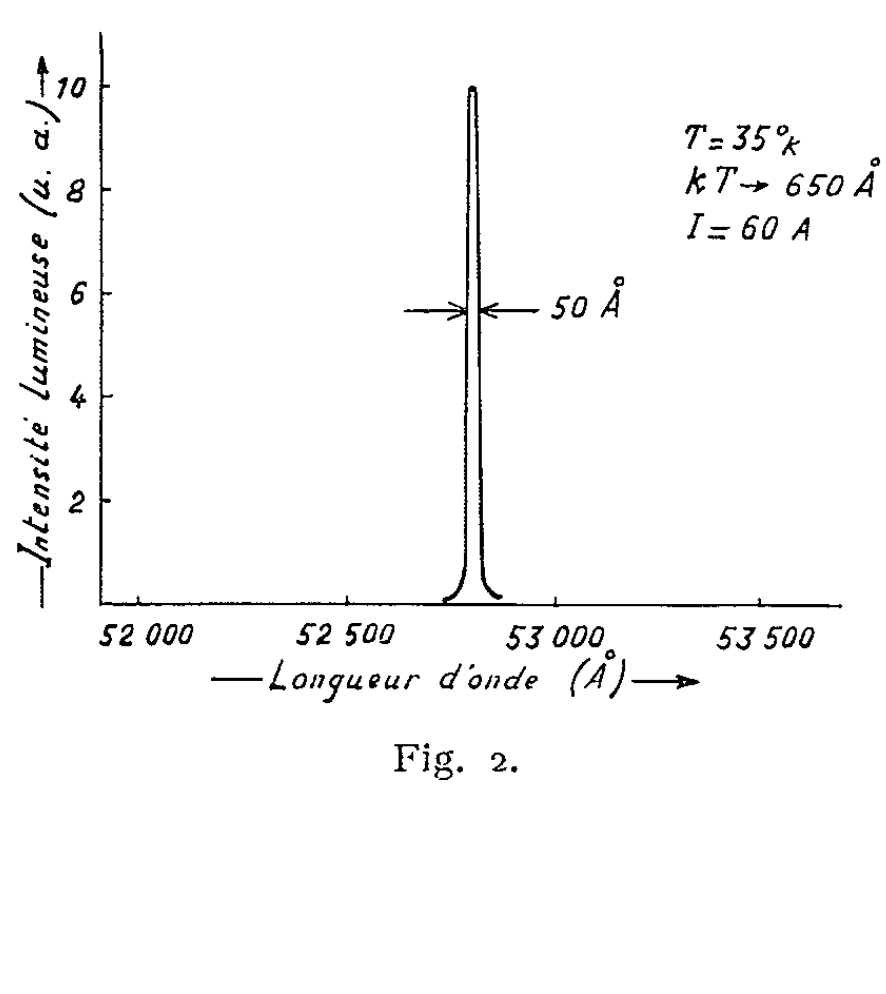


Fig. 2.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) R. N. HALL, G. E. FENNER, J. D. KINGSLEY, T. J. SOLTYS et R. O. CARLSON, *Phys. Rev. Letters*, 9, 1962, p. 366; M. I. NATHAN, W. P. DUMKE, G. BURNS, F. H. DILL et G. LASHER, *Appl. Phys. Letters*, 1, 1962, p. 62; T. M. QUIST, R. J. KEYES, W. E. KRAG, B. LAX, A. L. MC WHORTER, R. H. REDIKER et H. J. ZEIGER, *Appl. Phys. Letters*, 1, 1962, p. 91; N. HOLONYAK et S. F. BEVACQUA, *Appl. Phys. Letters*, 1, 1962, p. 82.

(2) R. J. PHELAN, A. R. CALAWA, R. H. REDIKER, R. J. KEYES et B. LAX, à paraître dans *Appl. Phys. Letters*; C. BENOÎT À LA GUILLAUME, à paraître dans *Solid State Communications*.

(3) M. G. A. BERNARD et G. DURAFFOURG, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 836; *Physica Status Solidi*, 1, 1961, p. 659.

(4) M. G. A. BERNARD et G. DURAFFOURG, *Comptes rendus du 3e Congrès d'Électronique quantique*, Paris, 1963 (Dunod et Columbia University Press) (sous presse).

(Centre National d'Études des Télécommunications,
travail subventionné
par la Direction des Recherches et Moyens d'Essais
du Ministère des Armées.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Résistivité de l'alliage* FeNi (50-50 %) *ordonné par irradiation aux neutrons.* Note (*) de MM. **André Marchand**, **Jean Paulevé** et **Daniel Dautreppe**, présentée par M. Louis Néel.

Par étude de la diminution de résistivité électrique au cours d'irradiation à des températures décroissantes, on évalue la température critique T_c de la transition ordre-désordre dans FeNi à 321 ± 2°C. L'étude de la cinétique d'établissement de l'ordre à courte distance semble indiquer une prédominance de la recombinaison lacune-interstitiel.

Nous avons mis en évidence dernièrement, l'établissement d'une structure ordonnée FeNi par irradiation aux neutrons [1]. Par mesure de l'évolution de la résistivité électrique en pile, nous avons, d'une part, précisé la température critique de la transition ordre-désordre et, d'autre part, suivi la cinétique d'établissement de l'ordre à longue et courte distance dans le domaine des faibles doses.

Dans la région située au-dessus de la température critique T_c, la résistivité diminue en fonction de la dose à une température donnée, mais atteint très vite un palier. Par contre, en dessous de T_c, la diminution se poursuit très longtemps (*fig.* 1). Nous avons pu ainsi, par des mesures isothermes successives à des températures décroissantes, fixer T_c à la valeur de 321 ± 2°C.

La figure 2 représente les variations isothermes de la résistivité en fonction de la dose en neutrons rapides (E > 1 MeV) pour une température d'irradiation supérieure à T_c.

Après une première évolution dont la durée croît quand la température d'irradiation décroît, la cinétique semble tendre vers l'ordre 1. Ce régime transitoire est pratiquement inexistant pour la température la plus élevée (372°C). Nous nous sommes assurés qu'à 372°C l'effet thermique est négligeable. L'énergie d'activation déduite des courbes isothermes dans leur partie linéaire est de l'ordre de 1,1 eV. En admettant une prédo-

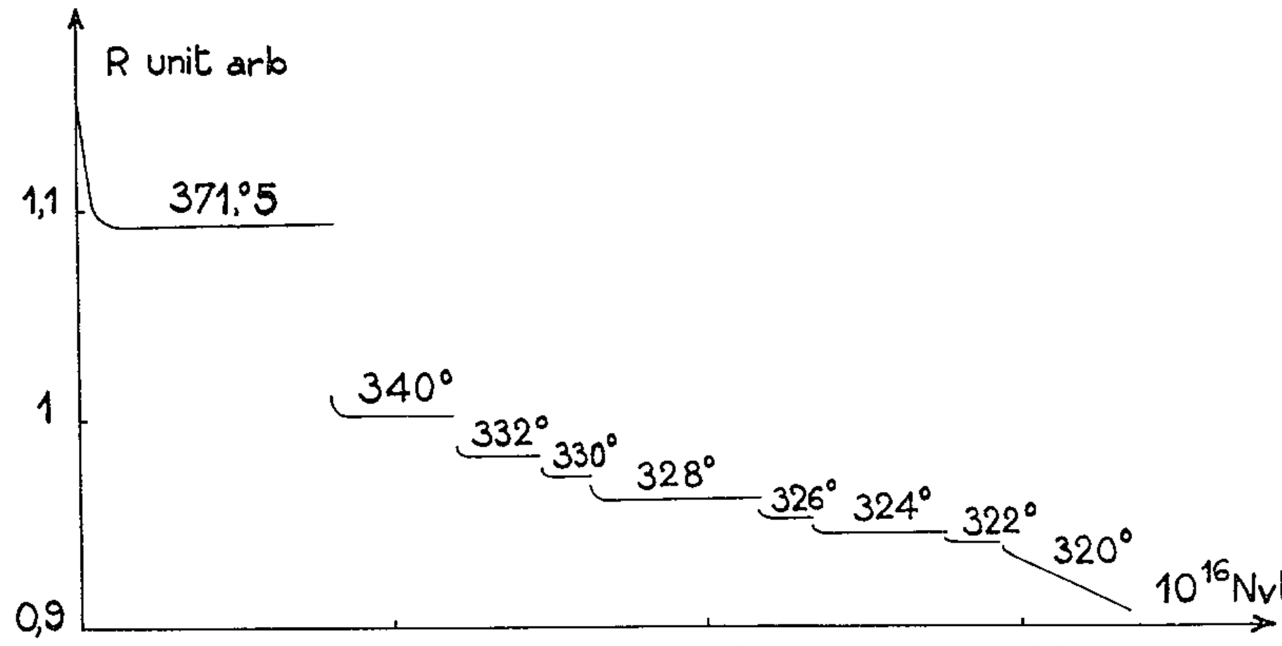


Fig. 1. — Irradiations isothermes successives à température décroissante.

minance de la recombinaison lacune-interstitiel pendant l'irradiation, cette énergie d'activation serait $E_m^l - (1/2) E_m^i$ (²), où E_m^l et E_m^i sont respectivement les énergies de mouvement de la lacune et de l'interstitiel. Notre ordre de grandeur est correct en admettant $E_m^l \sim 1,2$ eV (³) et E_m^i de l'ordre d'une fraction d'électron-volt.

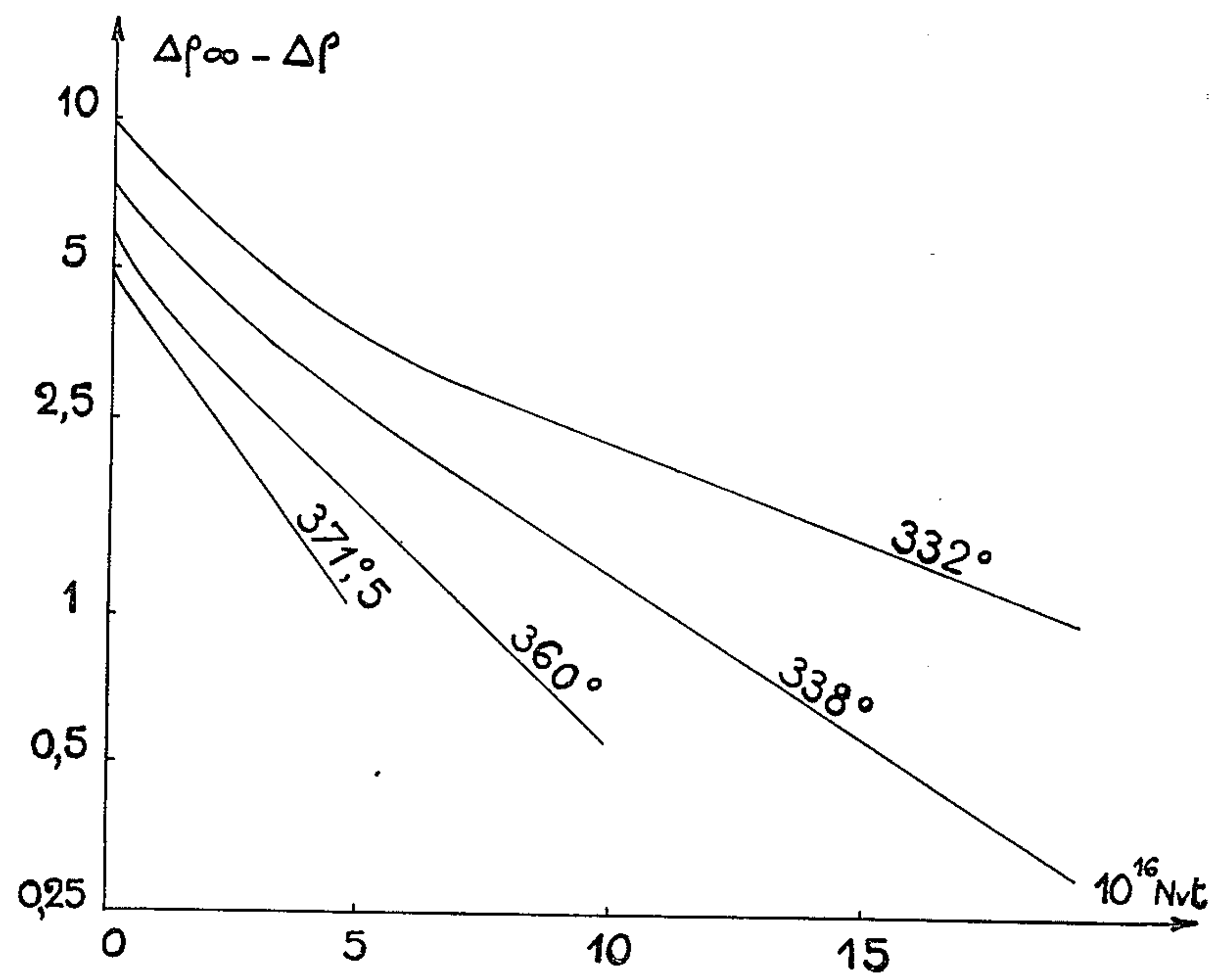


Fig. 2. — Irradiations isothermes au-dessus de T_c.
Δρ, diminution de résistivité au temps *t*;
$\Delta\rho_\infty$, diminution de résistivité pour un temps très long.

Les cinétiques en dessous de T_c n'ont été étudiées que pour des doses intégrées faibles, exception faite de celle à 290°C (*fig.* 3) et ces premiers résultats nous indiquent seulement un effet de la température d'irradiation sur la vitesse d'évolution de l'ordre. D'autres expériences en cours dans la pile *Siloé* de 10 MW, nous permettront de préciser cette influence. L'iso-

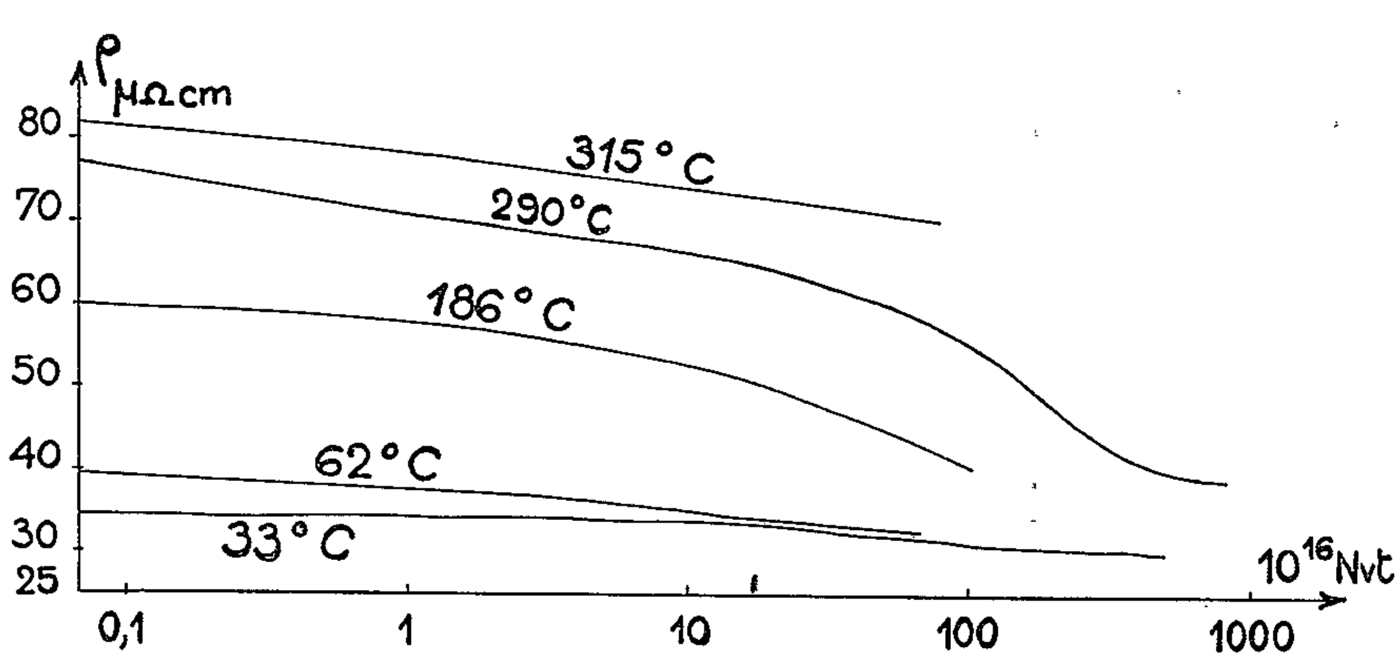


Fig. 3. — Irradiations isothermes au-dessous de T_c.

therme 290°C présente un palier après une dose intégrée de 10^{19} nvt, alors que l'anisotropie magnétique continue à croître (1). A partir de cette dose on peut imaginer que l'ordre croît dans les domaines antiphases, alors que leur dimension reste stationnaire. La limite de résistivité serait imposée alors par la diffusion des électrons de conduction sur les parois des domaines.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) J. PAULEVÉ, D. DAUTREPPE, J. LAUGIER et L. NÉEL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 965.

(2) G. J. DIENES et A. C. DAMASK, *J. Appl. Phys.*, 29, 1958, p. 1713.

(3) J. PAULEVÉ et D. DAUTREPPE, *Colloque sur les défauts ponctuels*, Grenoble, 1963 [*J. Phys. Rad.* (sous presse)].

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *La fermeture par recohésion des fissures superficielles dans le polyméthacrylate de méthyle.* Note (*) de Mme **Colette Crowet** et M. **Georges A. Homès**, présentée par M. Georges Chaudron.

La théorie de la croissance des fissures doit tenir compte du fait que l'énergie thermique aide, à la fois, la décohésion et la recohésion des atomes.

Considérant que l'énergie thermique favorise la décohésion des atomes, Poncelet [1] et Taylor [2] ont élaboré des théories de la fracture dont il résulte qu'une fissure peut naître et se développer sous le seul effet de l'agitation thermique, les contraintes ayant pour unique effet d'accélérer le processus.

Stuart et Anderson [3] supposent, au contraire, que l'énergie thermique aide aussi bien la recohésion que la décohésion des atomes. Leur théorie conclut à l'existence d'une tension appliquée minimale, nécessaire à la croissance d'une fissure à partir d'une amorce donnée.

L'existence d'une tension minimale a été vérifiée par l'expérience; mais il n'existait pas de preuve directe de la recohésion des atomes sous l'effet de l'agitation thermique.

Nous en donnons une preuve expérimentale basée sur la propriété que possède le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), soumis à la traction, de présenter des fissures superficielles dont la longueur est fonction, à la fois, de la température et de la vitesse de sollicitation.

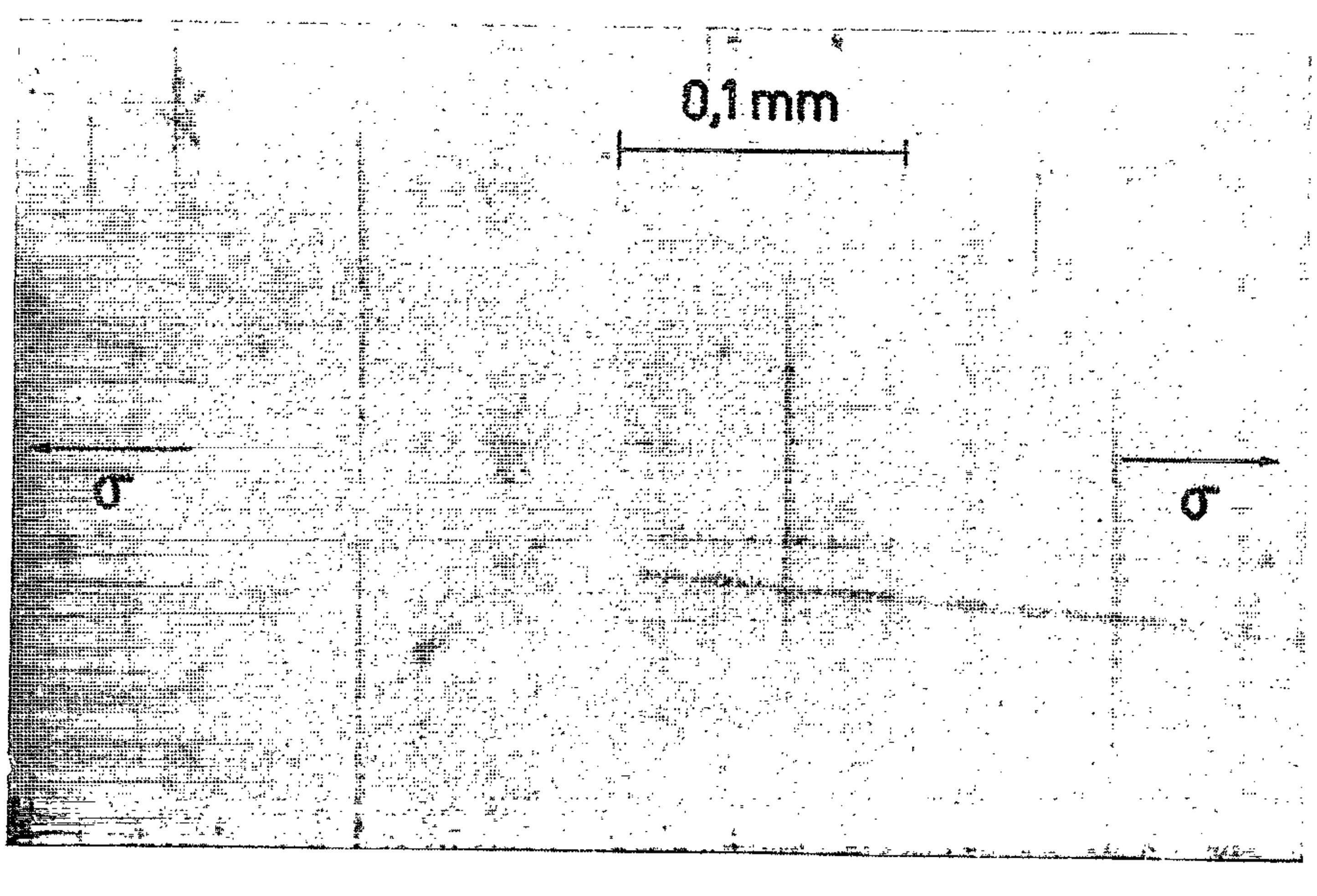


Fig. 1. — Microphotographie par réflexion d'une éprouvette en PMMA tirée à la vitesse de 0,0625 mm/mm et à la température de 95°C. Les fissures superficielles sont « longues ».

Nous avons tiré une éprouvette en PMMA de façon à y faire apparaître des fissures superficielles « longues » (*fig.* 1); l'essai a été effectué à la température de 95°C, la vitesse de traction était de 0,0625 mm/mn.

Après cet essai, nous avons maintenu l'éprouvette durant 45 mn à la température de 150°C, température supérieure au point de transition du

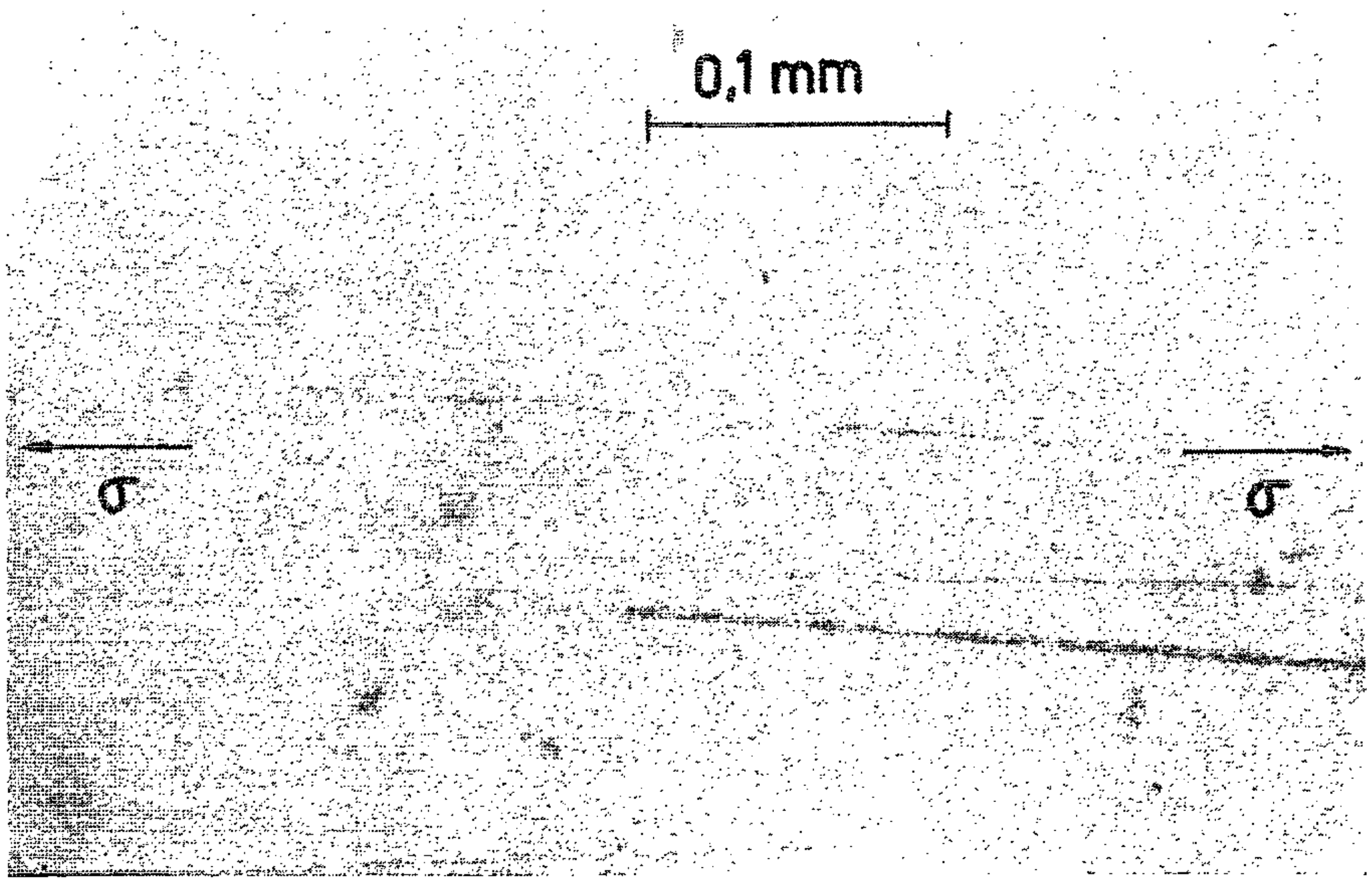


Fig. 2. — Microphotographie de la même plage de l'éprouvette, après un traitement thermique de 45 mn à la température de 150°C. Les fissures superficielles ont disparu.

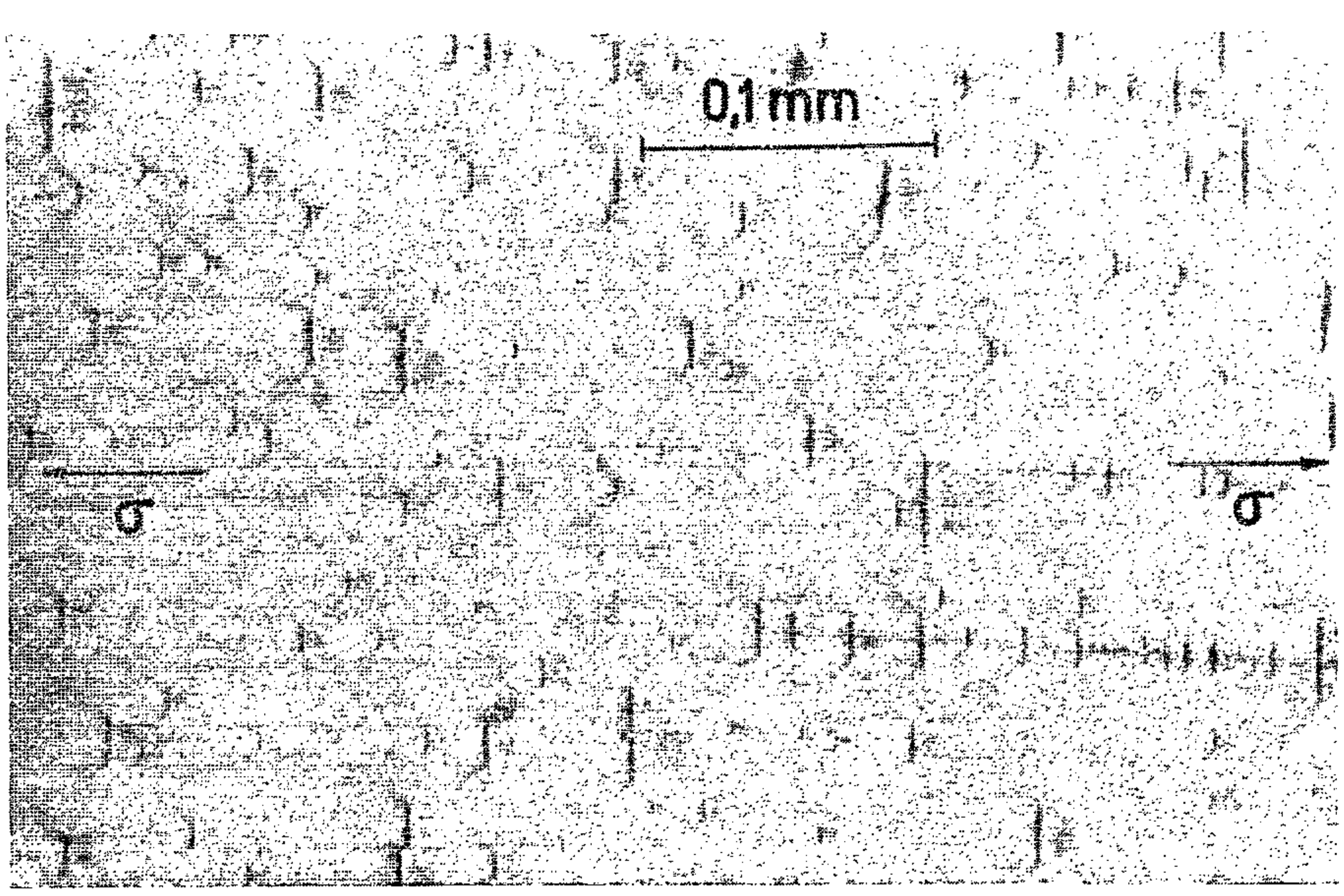


Fig. 3. — Microphotographie de la même plage de l'éprouvette après un nouvel essai de traction à la vitesse de 1,25 mn/mn et à la température de 65°C. Les fissures superficielles sont plus courtes que dans le premier cas.

second ordre du matériau. L'examen au microscope de la surface de l'éprouvette ne révèle plus de fissures (*fig.* 2). Ce fait est connu ([4]); mais certains auteurs pensent que l'élévation de température a pour seul effet de faire disparaître la déformation plastique aux lèvres des fissures, sans permettre la recohésion des atomes. Selon ces auteurs, la fissure subsisterait, mais aurait une largeur trop faible pour être visible au microscope.

Nous avons à nouveau tiré l'éprouvette, cette fois à la vitesse de 1,25 mm/mn et à la température de 65°C. Nous y observons alors (*fig.* 3) des fissures superficielles plus courtes que celles apparues lors du premier essai, preuve expérimentale que l'agitation thermique a permis la recohésion des fissures formées antérieurement.

Il est donc nécessaire de tenir compte de la recohésion des atomes sous l'effet de l'agitation thermique, dans une théorie de la croissance des fissures.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) E. PONCELET, *La fracture*, édité par *Verres et Réfractaires*, Paris, 1951.

(2) N. W. TAYLOR, *J. Appl. Phys.*, 18, 1947, p. 943-955.

(3) D. A. STUART et O. L. ANDERSON, *J. Amer. Cer. Soc.*, 36, 1953, p. 416-424.

(4) M. CHATAIN, *Thèse de Doctorat*, Université de Paris, 1962, p. 153.

CHIMIE MINÉRALE. — *A propos d'une Note de MM. Livage et Mazières sur l'existence de solutions solides limitées au sein de coprécipités amorphes d'oxydes hydratés* (1). Note (*) de M. **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Suivant l'hypothèse de Livage et Mazières, il existerait des solutions solides saturées d'oxydes métalliques à l'état amorphe. Cette hypothèse peut rendre compte des propriétés des précipités amorphes chauffés au voisinage de leurs températures de cristallisation, mais ne peut pas être appliquée aux coprécipités non recuits.

L'étude des coprécipités amorphes poursuivie par Livage [(1), (5)] a conduit son auteur, en collaboration avec Mazières, à d'intéressantes observations dans le cas des coprécipités de zircone et de magnésie hydratées. Nous nous proposons de présenter, dans cette Note, quelques remarques sur ce sujet que nous étudions depuis plusieurs années.

D'après les travaux de Stöcker et Collongues (2), la coprécipitation de la zircone et de la magnésie hydratées conduit à un produit amorphe. Cependant, Livage et Mazières (1) signalent que les coprécipités contiennent de la magnésie hydratée cristallisée (brucite), mélangée au produit amorphe, lorsque la proportion de magnésie est supérieure à 30 % en moles. Ce phénomène paraît remarquable, car cette proportion de 30 % joue un rôle particulier dans le système zircone-magnésie : elle représente, en effet, la composition des précipités amorphes dont la température de cristallisation par chauffage est la plus élevée (1). Elle correspond, en outre, à la limite de solubilité de la magnésie dans la zircone cubique (2). En se basant sur ces concordances, Livage et Mazières ont pu déduire que les coprécipités amorphes possèdent, dès leur formation, une amorce de structure proche de la structure de la zircone cubique : les coprécipités qui contiennent 30 % de magnésie seraient ainsi des solutions solides saturées en ce composé.

Nous avons observé une concordance de cet ordre au cours d'une étude des coprécipités amorphes d'oxydes hydratés de fer III et d'aluminium (3) : dans ce cas également, la température de cristallisation des coprécipités amorphes, par chauffage, est maximale quand leur composition correspond à celle de la solution solide saturée d'alumine dans $Fe_2O_3\,\gamma$[32 % à 625° d'après Pouillard (4)]. Ces coprécipités amorphes se comportent donc effectivement, *à leur température de cristallisation*, comme des solutions solides qui présenteraient une amorce de structure proche de la structure de $Fe_2O_3\,\gamma$.

Mais il n'existe aucune relation entre ce comportement des coprécipités amorphes d'oxydes de fer III et d'aluminium chauffés, et certaines propriétés de ces mêmes coprécipités non chauffés. Nous avons, en effet, montré (3) que l'alumine contenue dans ces derniers peut cristalliser en totalité, sous forme de bayérite ou d'hydrargillite, dès la température

ordinaire, en présence d'eau : cette cristallisation d'alumine hydratée n'est donc aucunement liée à la composition de la solution solide saturée d'alumine dans $Fe_2O_3\gamma$. En outre, la vitesse de cristallisation de l'alumine hydratée dans l'eau dépend de la proportion d'oxyde ferrique hydraté amorphe présent dans le coprécipité, et elle peut même dépasser largement la vitesse de cristallisation de l'alumine hydratée pure ([3]).

Si l'on transpose ces observations au cas du système zircone-magnésie, on peut penser que l'apparition de la magnésie hydratée cristallisée dans les précipités non chauffés, dépend de l'influence de la zircone amorphe sur la vitesse de sa cristallisation dans les eaux mères ou dans les eaux de lavage. Ainsi, cette vitesse de cristallisation pourrait-elle être particulièrement élevée quand les coprécipités contiennent plus de 30 % de magnésie. Dans ce cas, après un temps de lavage donné, la brucite pourrait apparaître quand les coprécipités contiennent plus de 30 % de magnésie, tandis qu'elle ne serait pas décelable si les coprécipités sont moins riches en magnésie : on pourrait interpréter de cette façon les résultats de Livage et Mazières. D'autre part, un lavage suffisamment rapide permettrait d'éviter la formation d'une quantité décelable de brucite, même en présence d'une forte proportion de magnésie : on comprendrait ainsi que Stöcker et Collongues n'aient pas signalé cette cristallisation. Il n'existerait alors aucune relation entre la formation de la brucite et l'existence d'une solution solide limitée au sein du coprécipité non chauffé au-dessus de la température ordinaire.

En conclusion, nous pensons que l'existence de solutions solides limitées dans l'état amorphe pourrait rendre compte des propriétés des précipités chauffés au voisinage de leurs températures de cristallisation : ces propriétés ont été observées dans de nombreux systèmes par Livage et nous-même ([5]), Collongues et coll. ([6]), et d'autres auteurs [([7]), ([8])]. Mais il ne semble pas possible d'étendre cette hypothèse aux coprécipités non chauffés en se référant à la cristallisation de l'un des constituants à la température ordinaire, car la coprécipitation agit essentiellement sur la vitesse de cette cristallisation.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

([1]) J. Livage et Ch. Mazières, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 914.

([2]) J. Stöcker et R. Collongues, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 83; J. Stöcker, *Thèse* Paris, 1960.

([3]) G. Montel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 716.

([4]) E. Pouillard, *Ann. Chim.*, (12) 5, 1950, p. 164.

([5]) J. Livage et G. Montel, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1119.

([6]) J. Lefèvre, R. Collongues et F. Leprince-Ringuet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1334.

([7]) X. O. Milligan et L. M. Watt, *J. Phys. Coll. Chem.* 52, 1948, p. 230.

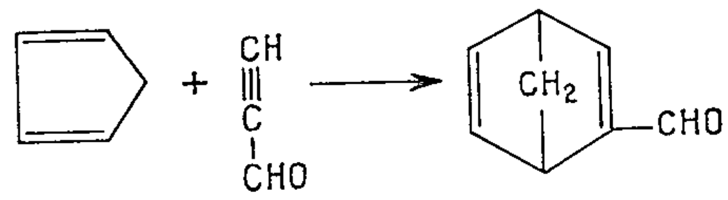
([8]) M. S. K. Bhattacharyya et S. Kameswari, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 823.

(*Laboratoires de Chimie générale et minérale, Faculté des Sciences de Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions entre le cyclopentadiène et le propynal.* Note (*) de MM. **René Gelin** et **Albert Debard**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'aldéhyde propargylique par sa triple liaison activée peut jouer le rôle de philodiène dans des synthèses diéniques, c'est ainsi que Pétrov (1) a réalisé de nombreuses réactions de condensation entre l'aldéhyde propargylique et divers diènes, en particulier le cyclopentadiène. C'est cette dernière réaction que nous avons réétudiée.

Au cours de la réaction entre le propynal et le cyclopentadiène Pétrov obtient avec un rendement de 50 % le composé attendu qui est le dihydro-2.5 méthano-2.5 benzaldéhyde :



En reprenant cette réaction, nous avons obtenu outre cet aldéhyde, trois autres composés dont nous avons étudié la structure et que nous appellerons par la suite : aldéhydes (I), (II) et (III).

Dans le cyclopentadiène (2 moles) maintenu à 40°, nous faisons tomber goutte à goutte en 50 mn, 1 mole de propynal. Après l'addition, la température s'élève peu à peu jusqu'à 60° en 1 h, puis nous chauffons durant 1 h à 70°.

A la distillation nous recueillons :

1° le cyclopentadiène en excès (à la pression atmosphérique);

2° l'aldéhyde de Pétrov (40-45° sous 1 mm); Rdt 30 %;

3° l'aldéhyde (I) (90-110° sous 1 mm); Rdt 4 à 5 %;

4° l'aldéhyde (II) (134° sous 0,3 mm); Rdt 35 %;

5° l'aldéhyde (III) (150° sous 0,3 mm); Rdt 5 à 6 %.

Aldéhyde (I) : $\text{É}_{1,5}$ 98°; n_D^{25} 1,5368; d_4^{25} 1,1213.

Analyse : $C_{13}H_{14}O$, calculé %, C 83,83; H 7,58; trouvé %, C 84,07; H 7,73.

Dinitrophénylhydrazone : F 203-204°.

Analyse : $C_{19}H_{18}O_4N_4$, calculé %, C 62,28; H 4,95; N 15,29; trouvé %, C 62,46; H 4,95; N 15,01.

L'hydrogénation catalytique sur nickel Raney permet d'isoler un aldéhyde saturé identique à celui obtenu par Alder et Windemuth (2) dans l'action du cyclopentadiène sur le tétrahydro-1.2.5.6 méthano-2.5 benzaldéhyde.

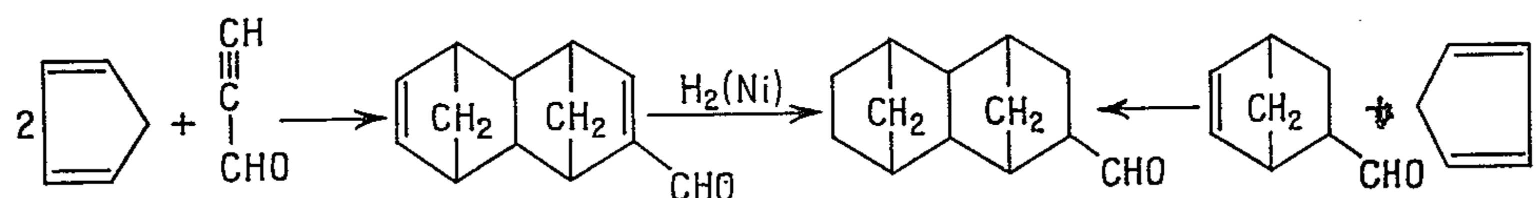
Aldéhyde (I) *réduit :* $\text{É}_{2,5}$ 103°.

Analyse : $C_{13}H_{18}O$, calculé %, C 82,06; H 9,54; trouvé %, C 82,04; H 9,44.

Semicarbazone : F 207° (Alder et Windemuth, F 205°) (2).

Analyse : $C_{14}H_{21}ON_3$, calculé %, C 67,98; H 8,56; N 16,99; trouvé %, C 68,05; H 8,62; N 16,75.

Le mode de formation et les propriétés de l'aldéhyde (I) indiquent qu'il s'agit de l'hexahydro-1.4.5.8.4 *a*.8 *a* diméthano-1.4; 5.8 formylnaphtalène :

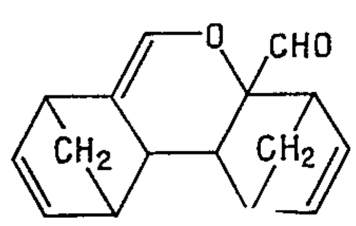


Aldéhyde I — Alder et Windemuth

Aldéhyde (II) : $É_{0,3}$ 124°; n_D^{25} 1,5572; d_4^{25} 1,1756.

Analyse : $C_{16}H_{16}O_2$, calculé %, C 79,97; H 6,71; trouvé %, C 79,72; H 6,62.

L'analyse élémentaire donne pour cet aldéhyde la même formule brute que celle de l'aldéhyde de Pétrov : C_8H_8O. Le dosage de la fonction aldéhyde indique une fonction aldéhyde pour une masse moléculaire de 240. L'aldéhyde (II) est donc un dimère de l'aldéhyde de Pétrov. Un atome d'oxygène doit être engagé dans une liaison étheroxyde. Par réduction catalytique il fixe 4 moles d'hydrogène. Nous proposons la formule suivante pour l'aldéhyde (II) :



Aldéhyde II

C'est l'oxa-10 heptahydro-1.4.5.8.4 *a*.4 *b*.10 *a* diméthano-1.4; 5.8 formyl-10 *a* phénanthrène.

Semicarbazone : F 205°.

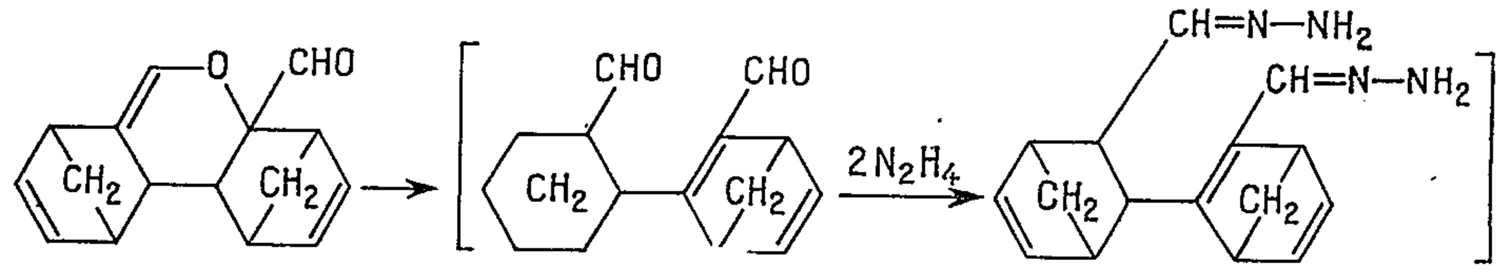
Analyse : $C_{17}H_{19}O_2N_3$, calculé %, C 68,66; H 6,44; N 14,13; trouvé %, C 68,49; H 6,39; N 14,00.

L'aldéhyde (II) fixe 2 moles d'hydrazine.

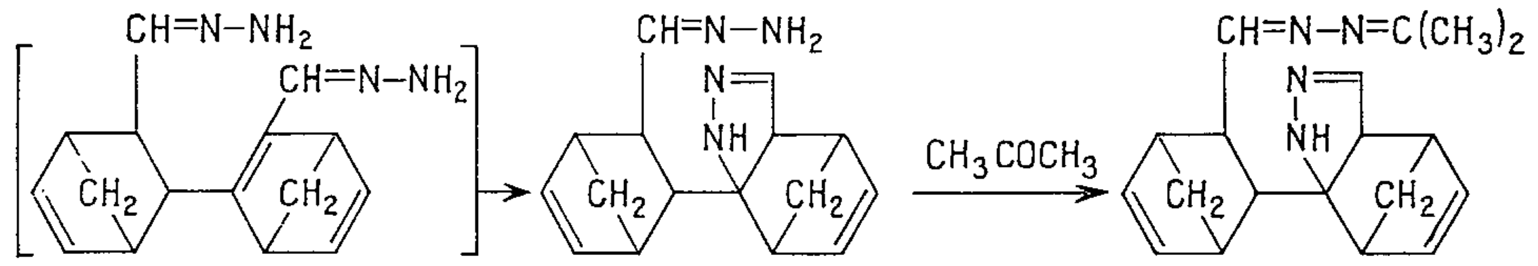
Dihydrazone : F 150-151°; $É_1$ 200°.

Analyse : $C_{16}H_{20}N_4$, calculé %, C 71,61; H 7,51; N 20,88; trouvé %, C 71,59; H 7,49; N 20,88.

Il n'y a plus d'oxygène puisque la somme des trois éléments C, H, N est de 99,96, le pont étheroxyde de la forme énolique s'est donc ouvert en reformant l'aldéhyde :



Une molécule d'acétone se fixe sur cette dihydrazone, ce qui laisse supposer que la fonction hydrazone correspondant à l'aldéhyde éthylénique a subi une cyclisation en pyrazoline :



L'azine obtenue fond à 223-224°.

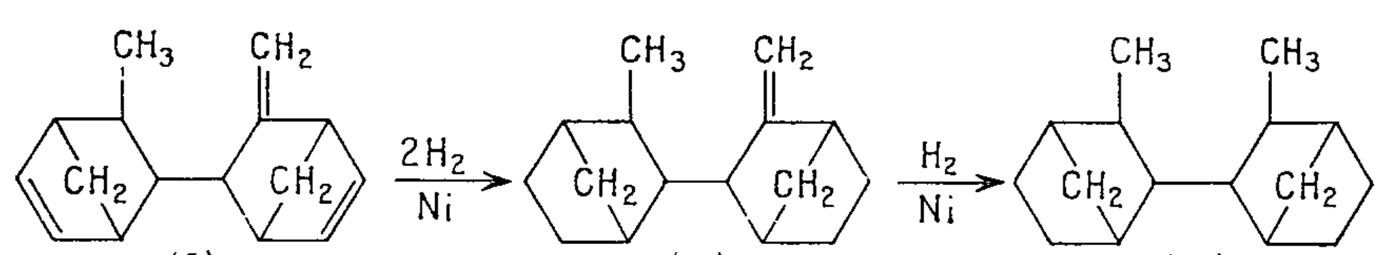
Analyse : $C_{19}H_{24}N_4$, calculé %, C 73,99; H 7,84; N 18,17; trouvé %, C 73,64; H 7,83; N 18,14.

En traitant la dihydrazone par l'éthylate de sodium selon Wolff-Kischner, on obtient l'*hydrocarbure* (I) :

Octahydro-1.2.3.6.1'.2'.3'.6' méthylène-2 méthyl-2' diméthano-3.6; 3'.6' biphényle. $É_1$ 104-107°; n_D^{25} 1,5290; d_4^{25} 1,0025.

Analyse : $C_{16}H_{20}$, calculé %, C 90,50; H 9,50; trouvé %, C 90,50; H 9,57.

La réduction catalytique de cet hydrocarbure se fait en deux temps; d'abord à la pression atmosphérique, 2 moles d'hydrogène se fixent, puis sous 50 kg à 150°, une troisième mole s'additionne.



(I) (II) (III)

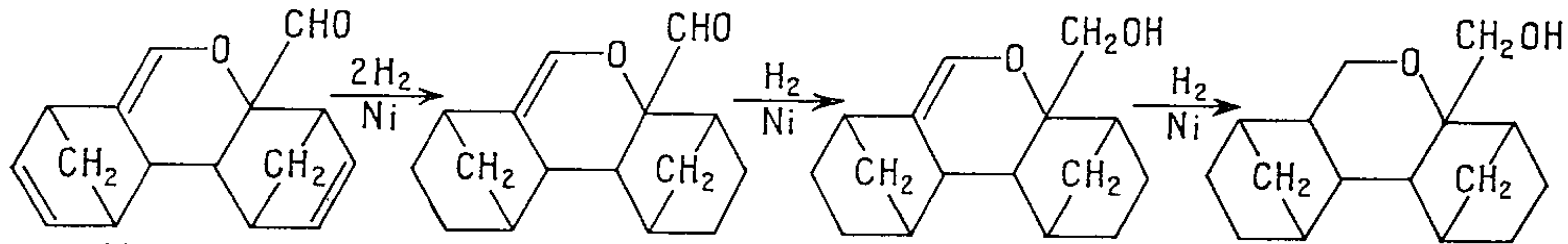
Hydrocarbure (II) : $É_{0,05}$ 75-78°; n_D^{25} 1,5178; d_4^{24} 0,9801.

Analyse : $C_{16}H_{24}$, calculé %, C 88,82; H 11,28; trouvé %, C 88,68; H 11,07.

Hydrocarbure (III) : $É_{748}$ 290°; n_D^{25} 1,5086; d_4^{25} 0,9696.

Analyse : $C_{16}H_{26}$, calculé %, C 88,00; H 12,00; trouvé %, C 88,15; H 11,89.

L'aldéhyde (II) peut également être réduit en alcool saturé en passant par l'intermédiaire d'un aldéhyde et d'un alcool insaturés :



Aldéhyde II Aldéhyde II A Alcool II Alcool II A

Aldéhyde (II A) : $É_2$ 142°; n_D^{25} 1,5310; d_4^{25} 1,1503.

Analyse : $C_{16}H_{20}O_2$, calculé %, C 78,65; H 8,25; trouvé %, C 78,83; H 8,21.

Dinitrophénylhydrazone : F 156-157°.

Analyse : $C_{22}H_{24}O_5N_4$, calculé %, C 62,25; H 5,70; N 13,20; trouvé %, C 62,12; H 5,72; N 13,24.

Alcool (II) : F 51°; $É_{0,3}$ 132°.

Analyse : $C_{16}H_{22}O_2$, calculé %, C 78,01; H 9,00; trouvé %, C 77,89; H 9,04.

Alcool (II A) : F 56°; $É_1$ 156°.

Analyse : $C_{16}H_{24}O_2$, calculé %, C 77,37; H 9,74; trouvé %, C 77,50; H 9,55.

Acétate de l'alcool (II A) : $É_3$ 178-180°.

Analyse : $C_{18}H_{26}O_3$, calculé %, C 74,44; H 9,03; trouvé %, C 74,52; H 8,99.

Aldéhyde (III) : L'analyse montre que c'est un isomère de l'aldéhyde (II). $É_{0,2}$ 140°; n_D^{25} 1,5424; d_4^{25} 1,1562.

Analyse : $C_{16}H_{16}O_2$, calculé %, C 79,97; H 6,71; trouvé %, 80,44; H 6,89.

Semicarbazone : F 201°.

Analyse : $C_{17}H_{19}O_2N_3$, calculé %, C 68,66; H 6,44; N 14,13; trouvé %, C 68,54; H 6,62; N 13,70.

L'aldéhyde (III) doit différer de l'aldéhyde (II) par l'emplacement de la fonction aldéhyde.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) PÉTROV et SOPOV, *Zh. Obshch. Khim*, 23, 1953, p. 1034.

(2) ALDER et WINDEMUTH, *Ber.*, 71, 1938, p. 2409.

(*Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du chlorure de tosyle sur les monoalcools.* Note (*) de MM. **Pierre Mesnard**, **Bazou Gibirila** et **Michel Bertucat**, présentée par M. René Fabre.

Le chlorure de tosyle, en présence de pyridine, transforme les alcools primaires et secondaires en dérivés tosylés tandis que les alcools tertiaires sont rigoureusement inactifs.

Après les recherches de deux d'entre nous sur l'acétylation de la fonction hydroxyle [(1), (4)], nous avons abordé un nouveau chapitre de l'estérification, celui de la tosylation. Le chlorure de *p*-toluènesulfonyle (ou chlorure de tosyle), $CH_3—C_6H_4—SO_2—Cl$, réagit, en effet, sur les dérivés hydroxylés, et est en particulier utilisable en analyse (2). Nous avons recherché comment se comporte ce réactif vis-à-vis des monoalcools de différentes classes.

Technique de la tosylation pyridinée. — L'étude systématique de la tosylation nous a conduits à la technique suivante : à un poids *p* d'alcool de 0,2 à 0,3 g, on ajoute, dans une fiole d'Erlenmeyer sèche, 5 ml de réactif tosylant (chlorure de tosyle, 20 g; pyridine, quantité suffisante pour 100 ml). Le mélange est agité et laissé en contact pendant 1 h. Après addition de 10 ml de pyridine et de 30 ml d'eau, l'acide *p*-toluène-sulfonique libéré est titré à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,5 N. Soit *n* ml trouvés.

Un essai à blanc est effectué dans les mêmes conditions. Soit N ml de solution alcaline employés.

L'*indice de tosylation pyridinée* (que nous avons défini comme le nombre de milligrammes d'acide *p*-toluènesulfonique combiné à 1 g de substance) [(3), (5)] est obtenu par la relation suivante :

$$\frac{173\,t\,(N-n)}{p},$$

t représentant le titre de la solution alcaline; *p*, le poids de la prise d'essai.

Si la substance est acide, il sera nécessaire de mesurer au préalable son indice d'acidité I. A., l'indice de tosylation devient alors

$$\frac{173\,t\,(N-n)}{p}+\frac{173\,\text{I. A.}}{56}.$$

Mais le degré de tosylation peut également être exprimé par le pourcentage d'estérification obtenu à partir de l'indice précédent *i*. Si nous appelons I l'indice de tosylation théorique,

$$\frac{100\times i}{I}$$

correspond au pourcentage de tosylation des dérivés mis en expérience.

Tosylation des alcools. — Nous avons étudié la réactivité du chlorure de tosyle vis-à-vis des monoalcools des trois classes (tableaux I, II et III).

TABLEAU I.

Tosylation pyridinée à froid.

Monoalcools primaires.

Monoalcools primaires.	Pourcentage de tosylation.					
	5 mn.	30 mn.	1 h.	1 h 30 mn.	2 h.	3 h.
Méthanol	38,1	42,4	44,2	-	44,8	46,9
Éthanol	38,2	39,6	45,1	-	57,3	64,6
n-propanol	49,8	71,2	75,7	-	77	86,7
n-butanol	69,3	80,4	89,6	-	93,1	100
Isobutanol	64,7	74,2	84,2	-	89,8	98,5
n-pentanol	62,6	93,7	98,9	-	-	-
n-hexanol	40,8	88,3	100	-	-	-
n-octanol	71,5	99,5	100,2	-	-	-
Alcool laurique	91,7	100	-	-	-	-
» oléique	75,9	100,5	101,5	-	-	-
» allylique	49,1	67	70	-	73,9	82,5
» propargylique	39	67,5	71,3	-	86,4	96,6
Géraniol	69,2	80,7	100,2	-	-	-
Citronellol	56,8	86,7	99,9	-	-	-
Alcool benzylique	67,9	92,9	99,6	-	-	-
» phényléthylique	71,5	89,4	100	-	-	-
» anisique	33	69,1	96,9	100	-	-
» cinnamique	40,1	84,7	86,2	-	97,5	98,4
» tétrahydrofurfurylique	55,7	74,9	89,7	-	90,8	94,2

TABLEAU II.

Tosylation pyridinée à froid.

Monoalcools secondaires.

Monoalcools secondaires.	Pourcentage de tosylation.					
	5 mn.	30 mn.	1 h.	1 h 30 mn.	2 h.	3 h.
Sec-propanol	29,4	49,4	60	-	67,4	83,1
Sec-butanol	22,5	57,8	62,9	-	77,3	84,3
Sec-octanol	31,9	80,1	95,4	99,9	-	-
Méthylphénylcarbinol	0	38,5	58,5	-	67,1	77,2
Phényl-3-propanol-3	0	9	18	-	54,4	72,8
Cyclohexanol	37,6	64,1	79,9	-	89,3	98,8
Benzhydrol	2,9	6	36,8	-	70,5	92
Menthol	33,5	71,6	91,2	100,5	-	-
Cholestérol	37,7	89,9	96,4	-	100	-
Bornéol	2,5	30,4	60,9	-	-	-
Isobornéol	0	7,7	11,4	-	-	-

TABLEAU III.

Tosylation pyridinée à froid.
Monoalcools tertiaires.

Monoalcools tertiaires.	Pourcentage de tosylation. 5 mn.	30 mn.	1 h.	1 h 30 mn.
Ter-butanol	0	0	0	1,2
Ter-pentanol	0	0	0	2,9
Triphénylcarbinol	0	0	0	4
Terpinéol	0	0	0	2,4
Linalol	0	0	4,9	–
Déhydrolinalol	0	0	0	0
Éthyl-linalol (nom commercial)	0	0	0	0
Nérolidol	0	0	3,9	–
Isophytol	0	0	0	0

De ces résultats, il ressort que :

1° les monoalcools primaires à plus de quatre atomes de carbone réagissent normalement;

2° les monoalcools secondaires, incomplètement pour la plupart;

3° les monoalcools tertiaires ne sont pas touchés.

Conclusion. — L'intérêt de la tosylation nous semble précisément résider dans son comportement vis-à-vis des alcools tertiaires. Acétylés totalement en milieu acide, ils sont peu sensibles à l'acétylation pyridinée, sans toutefois être absolument inactifs, puisqu'ils sont estérifiés dans la proportion de 15 % environ. Grâce au chlorure de tosyle, il devient donc possible de les différencier des alcools primaires et secondaires.

Combinée à l'acétylation *p*-toluènesulfonique, la tosylation permet le dosage séparé d'alcools primaires et tertiaires dans un mélange.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) M. BERTUCAT, *Thèse Doct. Pharmacie* (État), Bordeaux, 1957.
(2) P. L. E. FOURNIER, *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 75-127.
(3) B. O. GIBIRILA, *Thèse Doct. Pharmacie* (État), Bordeaux, 1963.
(4) P. MESNARD et M. BERTUCAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 319; *Bull. Soc. Pharm.*, Bordeaux, 1958, p. 97-117.
(5) P. MESNARD, B. O. GIBIRILA et M. BERTUCAT, *Soc. Pharm. Méditer. Latine*, Palma de Majorque, 9-11 mai 1962 (sous presse).

(Laboratoire de Chimie,
Faculté de Médecine et de Pharmacie, Bordeaux.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur le benzo-(b)-thiophène. Sur la synthèse univoque des phénols métasubstitués, en particulier du « métathymol », par hydrogénation désulfurante de dérivés bz-méthoxylés du benzo-(b)-thiophène* [1]. Note [*] de M. **Pierre Demerseman**, Mme **Anne-Marie Laval-Jeantet**, M. **Jean-Pierre Lechartier**, Mme **Andrée Cheutin** et M. **René Royer**, présentée par M. Henri Moureu.

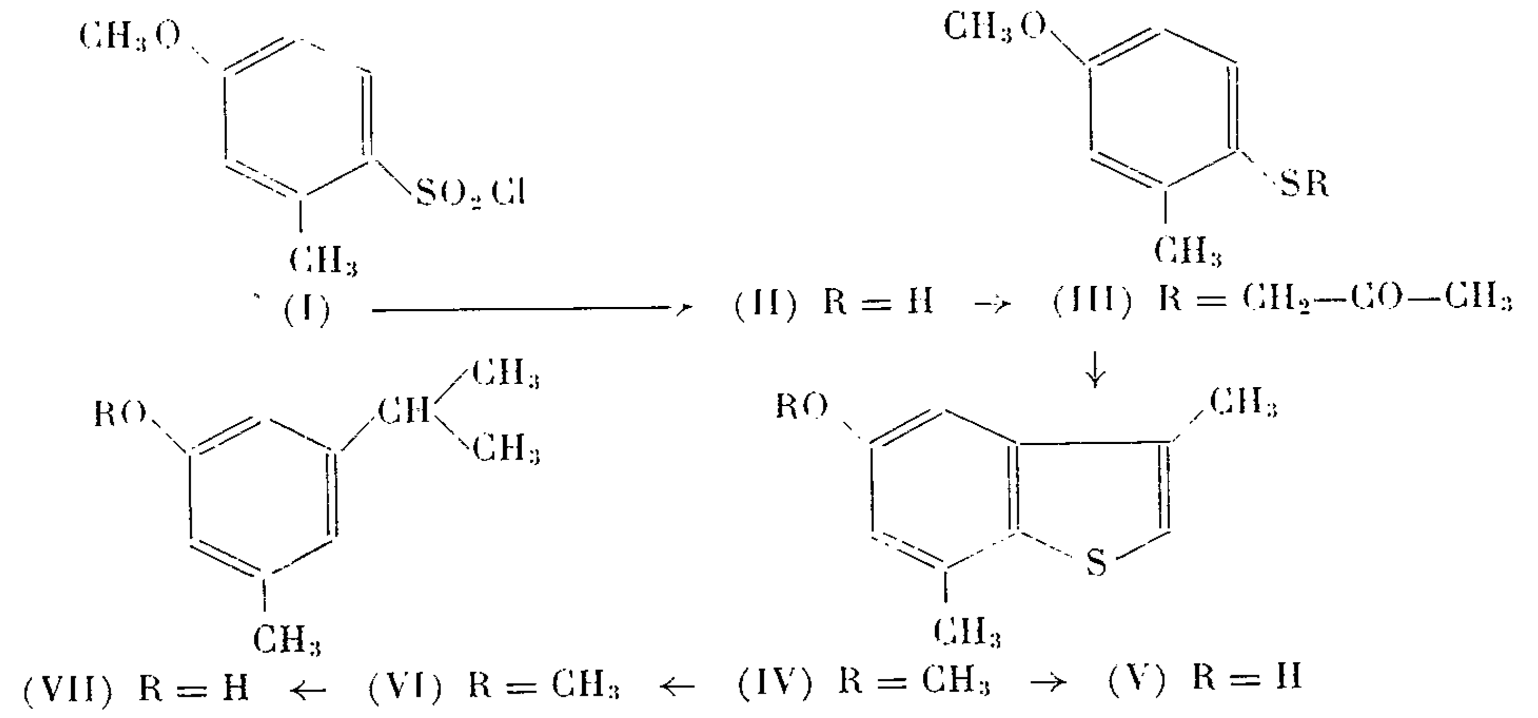
On donne les schémas de synthèse des diméthyl-3.7 méthoxy-5, diméthyl-2.3 méthoxy-7 et diméthyl-2.3 éthyl-4 méthoxy-7 benzo-(b)-thiophènes. Les hydrogénations désulfurantes par le nickel de Raney W 4 de ces trois composés donnent, respectivement, les méthyl-3 isopropyl-5, sec. butyl-3 et sec. butyl-3 éthyl-4 anisoles qui sont déméthylés par le chlorhydrate de pyridine.

L'hydrogénation désulfurante par le nickel de Raney des *bz*-méthoxybenzo-(*b*)-thiophènes, portant ou non un ou deux groupes alcoyles sur leur hétérocycle, fournit des anisoles substitués par une chaîne correspondant à la séquence hydrocarbonée de cet hétérocycle. Ces anisoles étant faciles à déméthyler, un tel procédé ouvre ainsi une voie d'accès originale aux phénols benzéniques alcoylés dont l'intérêt principal tient à la variété des ramifications de la chaîne latérale qu'elle autorise et qui dépend seulement de la nature et de la position des substituants fixés sur l'hétérocycle du benzo-(*b*)-thiophène. Il est d'un emploi commode, en particulier, pour la synthèse de phénols métasubstitués, difficiles à obtenir selon d'autres méthodes : il suffit pour cela de partir d'un benzo-(*b*)-thiophène méthoxylé en 5 ou en 7. Nous l'avons déjà utilisé pour former le *m*-isopropylphénol [2] et nous en étendons ici l'application.

La synthèse industrielle du thymol par action de l'isopropanol sur le *m*-crésol en présence d'acide sulfurique fournit, en même temps, d'abondantes quantités de « parathymol » et des traces, difficiles à séparer, des deux autres isomères possibles, les « orthothymol » et « métathymol » [[3], [4]]. Ce dernier composé est le moins connu des isopropyl *m*-crésols et celui dont les propriétés ont été le plus controversées, en dépit du fait qu'il puisse être obtenu par aromatisation de la méthyl-1 isopropyl-3 cyclohexène-6 one-5 au moyen du brome [5] ou du soufre [6]. Ce mode de formation étant laborieux, il nous a semblé intéressant de recourir à l'ouverture désulfurante d'un dérivé adéquat du benzo-(*b*)-thiophène pour préparer le métathymol.

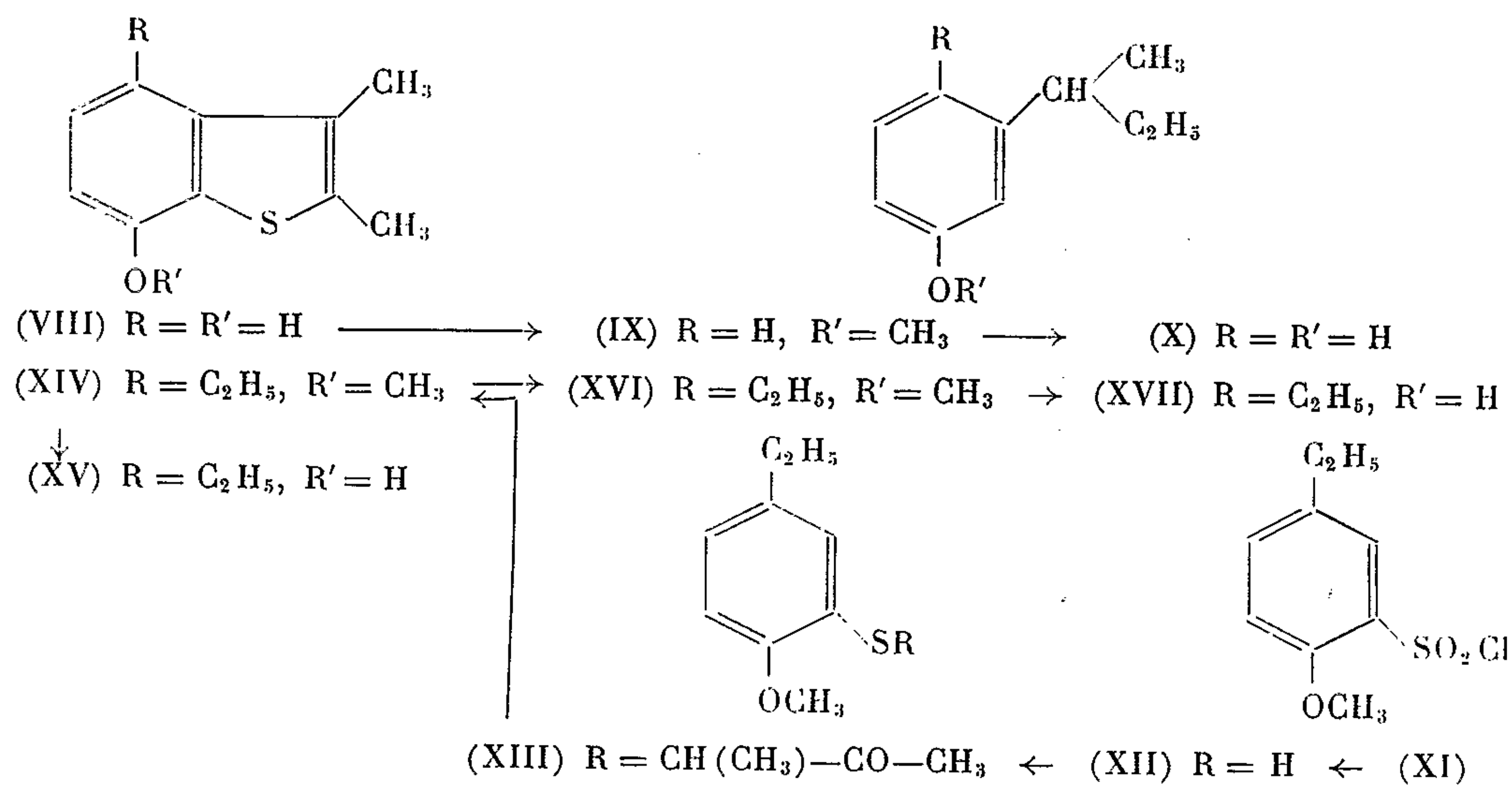
Le dérivé sulfochloré de l'éther méthylique du *m*-crésol (I : $\acute{E}_{19}$ 180°; n_{24} 1,5675) [[7], [8]] est formé, avec un rendement maximal de 35 %, en ajoutant, vers — 15°, l'éther méthylique du *m*-crésol dans un large excès de chlorhydrine sulfurique, en milieu chloroformique. La réduction de (I) par le zinc pulvérulent [8] fournit le thiophénol (II) ($\acute{E}_{23}$ 133-134°; n_{26} 1,5767) avec un rendement de 89 %. En chauffant (II) pendant 31 h avec la chloracétone, dans l'acétone et en présence de carbonate de

potassium, on forme 76 % de l'arylthioacétone (III) ($É_{23}$ 188°; n_{24} 1,5671) qui est cyclodéshydratée par l'acide polyphosphorique sous pression réduite, selon une technique que nous avons mise au point pour divers cas analogues ([9]). On obtient ainsi, avec un rendement de 47,5 %, le diméthyl-3.7 méthoxy-5 benzo-(*b*)-thiophène (IV : $É_{18}$ 170°; F 52°,5; *picrate :* F 112°). Un chauffage de 5 mn dans le chlorhydrate de pyridine suffit pour passer, avec 92 % de rendement, de (IV) à (V) ($É_{19}$ 191°; F 141°; *phényluréthane :* F 158°). Le dérivé thianaphténique (IV) est désulfuré, selon l'usage ([1]), par le nickel de Raney W 4. Cette hydrogénation donne 96 % d'éther méthylique du métathymol (VI : liquide incolore, fortement odoriférant, $É_{19}$ 106°; n_{20} 1,5061) qui est déméthylé, par le chlorhydrate de pyridine, en métathymol (VII), avec un rendement de 93 % pour 35 mn de chauffage à douce ébullition.



Ce phénol ($É_{19}$ 128°) recristallise du pentane, à basse température, en aiguilles incolores, F 49°. Ce point de fusion est comparable à celui qui fut précisé par Horning ([6]) puis par Carpenter et Easter ([4]) à l'encontre de Knoevenagel ([3]) qui trouvait F 54°. Il donne un phényluréthane F 115° et un dérivé tribromé F 135° pour lesquels ces derniers auteurs ont indiqué, respectivement, F 112-113° et 138,5-139°. Nous avons également préparé son éther diméthylaminoéthylique ($É_{18}$ 155-156°; $n_{22,5}$ 1,5040; *maléate* : F 95°). Le spectre infrarouge du métathymol présente bien les bandes caractéristiques de sa structure : une bande à 845 cm^{-1} manifeste l'existence des sommets libres isolés correspondants à la séquence de substitutions en 1, 3, 5; des bandes à 3 240, 3 320, 3 460 et 3 600 cm^{-1} pour les spectres déterminés, respectivement, sur le composé à l'état solide, à l'état fondu ou en solution 0,1 M dans le tétrachlorure de carbone sont typiques du groupe hydroxyle. Le déplacement des bandes selon l'état physique du métathymol révèle une association intermoléculaire de ce groupe. Cette association implique aussi la chaîne isopropyle dont les bandes à 1386, 1366 et 1340 cm^{-1} n'apparaissent nettement que chez le spectre du produit en solution.

Il convient enfin de signaler que le métathymol développe une odeur phénolique non négligeable contrairement à ce qui a été allégué dans un brevet américain [11].



Afin d'illustrer la variété des synthèses que permet l'hydrogénation désulfurante des *bz*-méthoxybenzo-(*b*)-thiophènes polysubstitués, nous avons utilisé cette méthode pour la préparation de deux autres phénols dont l'élaboration selon d'autres voies serait encore plus ardue que celle du métathymol.

En partant du diméthyl-2.3 méthoxy-7 benzo-(*b*)-thiophène (VIII), lui-même obtenu par cyclodéshydratation de la (méthoxy-2'phénylthio)-3 butanone-2 [9], on trouve 59 % de *m*-sec. butylanisole (IX : É$_{25}$ 110°; n_{25} 1,5020) qui est déméthylé en X (É$_{23}$ 131°; $n_{24,5}$ 1,5209; *phényl-uréthane :* F 68°).

En appliquant au *p*-éthylanisole la technique de sulfochloruration mise au point par Stewart dans le cas de l'éther méthylique du *p*-crésol [10], on forme le dérivé (XI) (F 59°) dont la réduction par le zinc donne le thiophénol (XII) (É$_{18}$ 135°; n_{20} 1,5705) qui est condensé sur la chloro-butanone en (XIII) (É$_{23}$ 191°; n_{20} 1,5510). La cyclodéshydratation de (XIII) par l'acide polyphosphorique sous pression réduite engendre le diméthyl-2.3 éthyl-4 méthoxy-7 benzo-(*b*)-thiophène (XIV : É$_{20}$ 196-197°; F 61°; *picrate :* F 130°) qui est aisément déméthylable en (XV) (É$_{17}$ 194-195°; F 95,5°; *picrate :* F 135°; *phényluréthane :* F 138°). L'hydrogénation de (XIV) fournit 73 % du sec. butyl-3 éthyl-4 anisole (XVI : É$_{16}$ 127°; $n_{19,5}$ 1,5051) qui est déméthylé en (XVII) (É$_{16}$ 144°; n_{22} 1,5201) par le chlorhydrate de pyridine.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) Pour IV, *cf.* : R. Royer, P. Demerseman, J.-P. Lechartier et A. Cheutin, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1711.

(2) P. Demerseman, J.-P. Lechartier, R. Reynaud, A. Cheutin, R. Royer et P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim.*, (sous presse).

(3) A. E. Tchitchibabine, *Ann. Chim.*, 1942, p. 316.

(4) M. S. Carpenter et W. M. Easter, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 401.

(5) E. K. Knoevenagel, *Ber.*, 27, 1894, p. 2347.

(6) E. C. Horning, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1421.

(7) R. D. Haworth et A. Lapworth, *J. Chem. Soc.*, 1923, p. 2982; 1924, p. 1299.

(8) C. M. Suter et J. P. Mc Kenzie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2470.

(9) R. Royer, P. Demerseman, J.-P. Lechartier, A.-M. Laval-Jeantet et A. Cheutin, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(10) J. Stewart, *J. Chem. Soc.*, 121, 1922, p. 2558.

(*Laboratoire de Chimie organique de l'Institut du Radium, Fondation Curie*, 26, *rue d'Ulm, Paris*, 5e.)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de véritables Orbitolines dans le Jurassique supérieur de la région de Cantavieja (province de Teruel, Espagne).* Note (*) de MM. **Pierre Marie** et **Jean-Claude Fabre**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'extension généralement attribuée aux Orbitolines, dans la grande majorité des classifications récentes (Cushman, Glaesner, Colom, Pokorny, Sigal), va du Barrémien au Cénomanien. Par contre, Galloway les indique depuis le Jurassique supérieur. Ces différences tiennent au fait que les premiers se sont basés sur les travaux de H. Douvillé, alors que le dernier utilisa une documentation plus vaste. En effet, V. Pasquier [1] mentionne la présence de ce genre dans le Berriasien du Diois. Mais, d'après F. Blanchet [2], les individus y sont fort mal conservés et ne permettent pas d'être affirmatif. Par contre, ce dernier les signale dans deux préparations du Tithonique coralligène de l'Échaillon (Isère), ainsi que dans une préparation de calcaire du Jurassique supérieur du tunnel du Mont d'Or (Jura). Certaines de ces déterminations furent confirmées par H. Douvillé, qui rapporta d'ailleurs les sections du Tithonique de l'Échaillon à *Orbitolina bulgarica* Boué.

Quelques années plus tard, Mlle Faure-Marguerit [3] annonça avoir retrouvé cette espèce dans une préparation du Portlandien de l'Échaillon, conservée au Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Grenoble.

On trouve encore mention des découvertes de F. Blanchet dans la publication de Gignoux et Moret sur les *Orbitopsella* [4] et dans celle de J. Pfender sur le genre *Kilianina* [5].

Cependant Sivestri [6] considère que l'attribution au genre *Orbitolina* des sections observées par Blanchet dans le Portlandien du tunnel du mont d'Or — et que H. Douvillé ne semble pas avoir vérifié — est erronée et que celles-ci devraient être rapportées au genre *Dictyoconus*; ce que J. Pfender admet d'ailleurs volontiers [7].

Cette controverse aurait pu durer encore de longues années, puisque aucune figuration n'accompagnait les travaux précités. Mais l'un de nous (J.-C. Fabre), au cours d'études sur le terrain, entreprises sous la direction de M. A. F. de Lapparent, a observé et relevé en détail, à quelques kilomètres à l'Ouest de Cantavieja (province de Teruel, Espagne), une coupe du Jurassique supérieur, sur une cinquantaine de mètres d'épaisseur [8].

Celui-ci est représenté par un calcaire massif, marin, sublithographique d'âge Portlandien, à *Iberina lusitanica* Choffat et *Clypeina jurassica* Favre, terminé par un « hard-ground », sur lequel repose un Purbeckien sublittoral, à dominante marneuse, à *Flabellochara* sp. *Cypridea* aff. *inversa* Mart. *Darwinula leguminella* Forbes et grosses *Natica* cf. *vilanovæ*.

Vers la partie supérieure du calcaire massif portlandien, le grain devient plus grossier. Or c'est précisément dans ce niveau que des échantillons de roche calcaire, récoltés en 1962 avec M. A. F. de Lapparent, se sont révélés contenir en abondance des *Orbitolina*, au point qu'une plaque mince nous en a procuré plus d'une vingtaine de sections.

Ces Orbitolines se rapportent à des formes bombées ou coniques, assez élevées, n'ayant que peu de rapports avec les formes plutôt surbaissées du Crétacé inférieur (Aptien-Cénomanien) avoisinant.

Les diverses sections d'Orbitolines fournies par l'horizon portlandien se rapportent à deux types bien particuliers. L'un est représenté par des sections semi-circulaires ou sub-ovales assez épaisses, riches en matériel étranger agglutiné; elles se rapprochent nettement d'*Orbitolina bulgarica* Boué.

L'autre type, très caractéristique, est au contraire représenté par des sections subtriangulaires, presque aussi hautes que larges, dont la structure interne est toujours très nette. Ces sections montrent un épiderme réticulé très franc, peu épais, et une zone centrale à logettes triangulaires occupant à peu près le tiers ou la moitié de la largeur du test. La zone intermédiaire à structure rayonnée est en général large et beaucoup plus développée que chez toutes les espèces connues. Le plancher des loges en calottes paraît y être très finement ondulé. Ces sections, qui présentent tous les caractères des véritables *Orbitolina*, sont en général les plus nombreuses.

La découverte du genre *Orbitolina* dans le Portlandien espagnol confirme donc les observations de Blanchet relatives au domaine alpin. Elle prouve d'une façon indiscutable, que la répartition verticale de ce genre est plus vaste qu'on ne le supposait généralement et doit être étendue du Portlandien au Cénomanien.

(*) Séance du 4 novembre 1963.
(1) *Trav. Lab. Géol. Univ. Grenoble*, 5, 1900, p. 73.
(2) *Ibid.*, 11, fasc. 3, 1916-1917, p. 29.
(3) *Ibid.*, 12, fasc. 2, 1920, p. 21.
(4) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1920, p. 129.
(5) *Trav. Lab. Géol. Univ. Grenoble*, 1934, p. 247.
(6) *Paleontographia Italica*, 32, 1931, p. 159.
(7) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 8, 1938, p. 236 et (5), p. 247.
(8) *Recherches géologiques dans les Sierras entre Cantavieja et Fortanète (province de Teruel, Espagne)* (*Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1963, p. 11-13).

(*Bureau de Recherches géologiques et minières.*)

GÉOLOGIE. — *Sur le géosynclinal cantabro-asturien.* Note (*) de M. ROBERT HERMAN WAGNER, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'allure des couches paléozoïques chevauchant vers le centre de l'arc dessiné par les plis hercyniens dans le Nord-Ouest de l'Espagne laisse supposer qu'il s'agit là d'une terminaison géosynclinale. Plusieurs phases tectoniques contribuèrent à la courbure extrêmement forte de l'arc, qui serait due au déplacement des bords du géosynclinal vers son centre. Le géosynclinal était en voie de comblement depuis le Paléozoïque inférieur et les plissements se sont produits pendant le Permo-Carbonifère.

L'arc dessiné par les plis hercyniens dans le Nord-Ouest de l'Espagne est une structure curieuse, qui a intrigué depuis longtemps les géologues. Par exemple, E. Suess (1) faisait remarquer que « dans les Asturies il en résulte une structure particulière, en cuvettes emboîtées : les terrains plus anciens, qui occupent la partie extérieure, chevauchent constamment, sous forme d'écailles, les terrains plus récents de l'intérieur du bassin ». Il semble qu'il envisageait ainsi une structure préimposée par la forme d'un bassin ancien, moulé sur un arrière-pays, lequel aurait été poussé ensuite sur le bassin, ou encore plutôt, une succession de bassins d'orientation plus ou moins parallèle.

D'autres auteurs, comme G. Delépine (2), P. Comte (3), Lotze (4) et Radig (5), ont proposé une autre explication de l'arc structural cantabro-asturien : les plis hercyniens auraient été moulés autour d'une masse résistante, constituée par un massif ancien, situé à peu près dans le centre de l'orogène, c'est-à-dire plus ou moins la région des Picos de Europa. L'existence de ce massif, jouant de temps en temps le rôle de terre émergée, est en effet, suggérée par l'atténuation graduelle de l'épaisseur des couches cambriennes et siluriennes vers cette région centrale. De plus, Comte (3) et Radig (5) ont signalé une lacune entre les dépôts ordoviciens et gothlandiens se développant dans le même sens. Les tendances à l'émersion de cette région centrale seraient encore confirmées par l'allure de la discordance du Famennien supérieur, mise en évidence par les recherches de P. Comte (3), à savoir l'augmentation graduelle de cette lacune, au-dessous de la discordance, vers le Nord-Est, dans le Léon septentrional. Mais, par contre, la présence de calcaires dévoniens à goniatites, décrits dans la région des Picos de Europa par Schindewolf et Kullmann (6) et Julivert (7), indiquent un faciès pelagique, évoquant plutôt un centre de bassin que la proximité d'une terre émergée. Il est possible que le grand soulèvement du temps famennien soit imputable à une simple ride dans le bassin, comparable aux soulèvements moins importants pendant le Carbonifère inférieur, qui ont été étudiés récemment par Higgins et coll. (8). Les transgressions du Carbonifère inférieur dans la province de Léon paraissent être venues du Nord, c'est-à-dire de la

région centrale, qui apparaît ainsi comme le centre du bassin de sédimentation. Cette impression est confirmée par la répartition des faciès du Namurien (à partir du sommet de la zone E_2) et du Westphalien inférieur dans le Nord du Léon, où l'on a signalé des récifs barrière séparés par une bande de sédiments plutôt terrigènes, longeant la côte, qui était située vers le Sud (9). On n'a pas encore tracé la continuation de ces bandes de faciès dans les Asturies, où les données sont plus isolées qu'en Léon. Rappelons, cependant, la présence d'un Namurien surtout terrigène sur la plage de San Pedro (10), vers le Nord-Ouest, tandis que Neves (11) a daté un Namurien et Westphalien inférieur de faciès houiller paralique dans la mine de La Camocha, près de Gijon, à l'Est - Sud-Est de la localité ci-dessus citée. Dans la partie sudorientale de l'aire cantabro-asturienne (province de Palencia), le Namurien est représenté par des récifs isolés dans les schistes, sur lesquels le Westphalien inférieur se pose en transgression (12).

Lotze (4), ainsi que Radig (5), ont souligné le parallélisme entre les lignes isopiques du Cambrien et du Silurien et les lignes structurales hercyniennes. Il paraît probable que le même parallélisme existe pour le Dévonien et le Carbonifère jusqu'à la première phase paroxysmale (phase *palentienne*) de l'orogenèse hercynienne du Nord-Ouest de l'Espagne.

La distribution des couches dévoniennes et carbonifères (jusqu'à la phase tectonique *palentienne*) ne semble pas indiquer que la partie centrale de l'aire cantabro-asturienne soit demeurée une région à tendances positives, comme elle l'était pendant le Paléozoïque ancien. Il devient alors difficile d'admettre que cette région ait joué le rôle d'une masse résistante pendant les plissements hercyniens d'âge permo-carbonifère. De plus, il faut retenir le fait que les lignes isopiques pendant tout le Paléozoïque jusqu'à la phase *palentienne* sont généralement parallèles aux lignes structurales engendrées par les phases successives de la tectonique hercynienne. Il y a au moins quatre phases paroxysmales reconnues dans l'histoire hercynienne du Nord-Ouest de l'Espagne. Ce sont les phases *palentienne* (Westphalien B), *léonienne* (Westphalien D supérieur), *asturienne* (fin du Stéphanien A) et *saalienne* ? (Permien). Les structures formées par ces quatre phases majeures sont à peu près parallèles, quoique des structures entrecroisées existent sur le plan local. Par conséquent, il s'agit d'un parallélisme fondamental au point de vue structural autant que sédimentaire. On est donc conduit à admettre que l'aire cantabro-asturienne formait une unité (13).

Mais quelle sorte d'unité faut-il envisager ? Les auteurs sont généralement d'accord pour admettre la présence de terres émergées vers le Sud et l'Ouest, qui représenteraient l'arrière-pays longeant les bandes de faciès parallèles aux lignes structurales. La forme courbée de celles-ci donne une allure enveloppante à l'arrière-pays et cette impression est

encore renforcée par la présence de nombreux chevauchements vers le centre de l'arc cantabro-asturien. Ces chevauchements peuvent dater de phases tectoniques différentes, quoique montrant les mêmes mouvements relatifs, pourvu qu'ait persisté la même configuration fondamentale. Et cette configuration suggère que l'arc hercynien du Nord-Ouest de l'Espagne représente la terminaison d'un géosynclinal, qui aurait été comprimé par des mouvements dirigés des bords vers son centre pendant les diverses phases tectoniques. Ceci n'est d'ailleurs pas contradictoire avec l'existence, au centre de ce géosynclinal, d'une ride ayant eu tendance à l'émersion pendant le Paléozoïque ancien.

La première phase paroxysmale de plissement pendant le Westphalien B a été suivie par le dépôt de puissants conglomérats fluviatiles. Ensuite un faciès houiller paralique s'est instauré à l'Ouest, tandis qu'un faciès plutôt marin se développait plus à l'Est. Une disposition semblable a persisté après la phase *léonienne*, d'âge westphalien D supérieur. Après la phase *asturienne* (Stéphanien A supérieur), des séries exclusivement limniques se sont accumulées. Le comblement progressif du géosynclinal est donc marqué par des séries post-orogéniques de plus en plus continentales.

Ainsi, grâce à l'absence d'un métamorphisme qui l'eût oblitérée, l'histoire du géosynclinal cantabro-asturien se montre très cohérente, car elle est appuyée sur une stratigraphie, qui peut être aisément contrôlée à l'aide des fossiles. Il en résulte, en outre, que les structures hercyniennes ne paraissent pas avoir été sérieusement modifiées par les mouvements alpins.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) *La face de la Terre*, II, p. 210.

(2) *Mém. Acad. Sc. Inst. Fr.*, 66, n° 3, 1943, p. 3.

(3) *Mem. Inst. Geol. Min. España*, 60, 1959, p. 417, 422 et 326-327.

(4) *Abh. Akad. Wiss. Lit., Math.-Naturwiss.* Kl., Jahrgang, 1961, Nr. 6.

(5) *Geol. Rundschau*, 52, 1962, p. 354-355.

(6) *Mh. Neues Jahrb. Geol. Paläont.*, 1, 1958, p. 14.

(7) *Bol. Inst. Geol. Min. España*, 71 (1960), 1961, p. 152.

(8) *Bull. Soc. belge de Géol., de Paléont. et d'Hydrol.*, 72, 1963 (sous presse).

(9) R. H. Wagner, *Bol. Inst. Geol. Min. España*, 74, 1963, p. 61-74.

(10) A. Bouroz, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1968.

(11) *C. R. 5e Congrès Carbonifère*, Paris, 1963 (sous presse).

(12) R. H. Wagner et C. H. T. Wagner-Gentis, *Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetenschappen*, Amsterdam, (B), 66, n° 3, p. 149-163.

(13) Cette constatation rend peu défendable l'hypothèse avancée par de Sitter (in *Some Aspects of the Variscan Fold Belt*, 1962, p. 1-18), qui a cru reconnaître une chaîne des « Léonides » dans la partie méridionale de l'aire cantabro-asturienne.

(*Geology Department, University of Sheffield, Angleterre.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Les conditions de formation de la glauconie en relation avec le Flysch.* Note (*) de Mme Marg.-Marie Rech-Frollo, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les formations glauconitiques actuelles ou du passé contiennent de la glauconie formée sur place (grains à contours irréguliers, glauconie pigmentaire) ou de la glauconie remaniée (grains roulés et plus ou moins calibrés). Les boues et sables verts actuels des régions bathyales semblent ne renfermer que de la glauconie roulée. En outre, ces boues et sables verts des régions bathyales ne sont pas redevables uniquement à la glauconie de leur coloration verte, mais aussi « à une matière verte d'origine probablement organique » (1). Des grains de glauconie en formation et des grains non roulés n'ont été décrits que dans certaines régions de plates-formes continentales [(2) à (7)] dont les caractères géologiques et sédimentologiques sont identiques, qu'il s'agisse de dépôts actuels (3) ou du passé (5), et qui peuvent être groupés ainsi : *a.* changement récent du niveau de la mer, soit par abaissement tectonique d'un littoral, soit par apport abondant d'eaux continentales (fusion de calottes glaciaires par exemple); *b.* présence dans un voisinage immédiat de massifs granitiques ou cristallophylliens, susceptibles de libérer une certaine quantité de matériel détritique silicaté *frais* (micas, feldspaths); *c.* présence des vases riches en matières organiques se mélangeant à ce matériel granitique pour donner un sable vaseux; *d.* enfin, sédimentation lente, c'est-à-dire que la période de changement du niveau de la mer pendant laquelle s'est produit l'apport détritique et organique est suivie d'une période de calme, aussi bien en ce qui concerne le taux de la sédimentation que l'agitation des eaux.

D'autre part, il apparaît comme certain que, tant par sa manière d'être dans les roches anciennes [(8), (9)] que par les aspects qu'elle prend pendant les phases de sa formation [(3), (6), (9)], la glauconie apparaît comme un minéral d'origine biochimique; une étude personnelle, dont les descriptions détaillées feront l'objet d'une Note publiée ailleurs, confirmera ces observations antérieures.

La réinterprétation de l'ensemble de ces faits me fait envisager que la solution du problème de la synthèse minéralogique de la glauconie réside dans l'association d'un type d'activité bactérienne spécifique et d'un biotope bien particulier. En effet, les sols marins où se forme la glauconie sont comparables à des *gyttja* [(6), (10), (11)] ou à des *mattes* (12), où il s'est en outre, introduit un apport de matériel détritique granitique ou cristallophyllien frais, non altéré. *Une des caractéristiques de ces sols marins est le fait que, dérivant directement d'un sol terrestre immergé, ils renferment encore toute une microflore bactérienne d'origine terrestre.* Certains travaux signalent, dans les mattes par exemple, la présence de microorganismes

du cycle de l'azote « tout comme dans les sols terrestres » (H. Vargue, *in* J. H. Durand). Le métabolisme de ces bactéries *terrestres* doit s'adapter à des conditions *marines*. Il se manifestera avec d'autant plus d'intensité que l'enfouissement se produira très lentement (sédimentation lente) et que la quantité de matière organique normalement contenue dans le sol avant son immersion se trouvera fortement augmentée par une mortalité en masse du microplancton ([13]). La faculté d'adaptation des bactéries selon les conditions du milieu sédimentaire où elles vivent est due à la possibilité, qui leur est propre, d'effectuer une grande variété de transformations chimiques, surtout lorsqu'elles ont à leur disposition une nourriture organique abondante. S'agit-il, dans le cas de la formation de la glauconie, d'une souche bactérienne connue qui a été obligée de changer son métabolisme par un passage du milieu terrestre au milieu marin ? Dans ce cas, elle pourrait agir comme un *catalyseur* puissant provoquant l'éclatement du réseau de minéraux silicatés, éclatement normalement impossible par le simple contact de l'eau de mer. Le phénomène rappellerait, par exemple, le cas des bactéries sulfato-réductrices, qui, lorsque les conditions nutritives sont modifiées, agissent de façon apparemment contradictoire devenant oxydantes ([14]). On pourrait aussi se demander si les caractères dont fait preuve l'environnement glauconitique et qui relève du biotope très particulier que nous venons de définir ne favoriseraient pas l'existence d'une souche de bactéries spécifiques de la synthèse de la glauconie.

Si ces hypothèses ne peuvent servir que de point de départ pour de nouvelles recherches sur la synthèse minéralogique de la glauconie, il reste acquis que ce minéral est un indicateur bathymétrique précieux lorsqu'il apparaît comme certain qu'il se trouve en place, non remanié, dans les roches qui le contiennent.

Dans le Flysch authentique, la glauconie est un minéral fréquent. Elle est répartie aussi bien dans les pélites que dans les grès et microbrèches qui procèdent d'anciens sables vaseux. Les observations microscopiques m'ont appris que la proportion de grains de glauconie *en place* (grains ayant conservé les contours du gel primitif, irréguliers, craquelés, souvent fragmentés et à arêtes vives, de diamètre supérieur aux autres éléments) est nettement supérieure à celle des grains roulés de glauconie qui leur sont associés. Un des plus beaux exemples est fourni par le Flysch ultrahelvétique (Zollhaus). A la base du terme grossier de certaines séquences grano-classées quelques grains de glauconie en place offrent même tous les passages à partir d'un minéral silicaté à une glauconie vert foncé : mica, blanc ou noir, orthoses, déformés → gonflés → agrégats brunâtres → céladonite vert clair → glauconie vert sombre. Des taches nuageuses vert clair qui s'effacent insensiblement sur leurs bords pour se fondre avec la calcite du ciment, témoignent, en outre, d'une seconde génération de glauconie, glauconie pigmentaire ou même glauconie épigénique. Vers le sommet du

terme grano-classé aux grains de glauconie authigène se joignent des grains de pyrite; les deux minéraux sont disposés en lits vert bleu de 1-2 mm d'épaisseur et ils sont à l'origine de la structure varvée du tiers supérieur du terme.

Conclusions. — Trois faits ressortent de cet exposé : 1° le problème de la synthèse minéralogique de la glauconie doit être posé à partir d'activités bactériennes en rapport avec un biotope dont les caractères ont pu être précisés; 2° le Flysch contient de la glauconie non roulée et les caractères du biotope glauconitique s'identifient avec les caractères de biotopes existants dans le Flysch et que j'avais déjà pu définir en partant de l'étude de faits parallèles ([15]); 3° enfin il convient de rappeler le rôle des phénomènes de convergence dans la genèse de structures sédimentaires : les couches à glauconie en place, du Flysch ultrahelvétique de Zollhaus, présentent, outre une structure grano-classée et varvée, des figures mécaniques (flute-casts, load-casts, etc.), dites de courants de turbidité. Or il est évident que de tels courants n'ont pu intervenir dans cet environnement peu profond qui représente un dépôt de plates-formes marines, qui sont, à l'origine, des plaines littorales immergées.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) L. Cayeux, *Roches siliceuses*, p. 110.
(2) L. Cayeux, Introduction à *l'Étude des roches sédimentaires*, 19, p. 251-252.
(3) W. Galliher, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 19, n° 2, 1935, p. 1569-1601.
(4) L. Berthois et L. Dangeard, *Geologie der Meere und Binnengewassen*, Bd 3, Heft 4, 1939, p. 532-541.
(5) P. E. Cloud, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 39, n° 4, 1955, p. 484-492.
(6) Ida Valeton, *Mitt. Geol. Staat. Inst. Hamburg*, Heft 27, 1958, p. 88-131.
(7) Fr. Shepard, *Eclog. Geol. Helv.*, 51, 1958, p. 532-541.
(8) L. Cayeux, *Livre Jubilaire Soc. Geol. Belgique*, 1924, p. 80-81.
(9) L. Dangeard, *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 264.
(10) Wohlenberg *in* Kubiena, *The Soils of Europa*, Murby et Co., London-Madrid, 1935.
(11) Kaj Hansen, *Dansk. Geol. Fore.*, Bd. 15, Heft 1, 1962, p. 70-86.
(12) J. H. Durand, *Bull. Trav. Serv. Station pêche Constantine*, n° 9, 1957.
(13) M. Brongersma-Sanders, *Soc. Geol. America*, 67, n° 1, 1957, p. 941-1010.
(14) J. Senez, Extrait *Ann. Inst. Pasteur*, 77, 1949, p. 18-20.
(15) M. Rech-Frollo, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 465.

(*Laboratoire de Pétrographie sédimentaire,*
Institut catholique de Toulouse.)

PALÉONTOLOGIE. — *Sur de nouveaux restes de mammifères du gisement Éocène supérieur de Sosis, au Nord de Tremp (Lerida, Espagne).* Note (*) de MM. **Miguel Crusafont, Jean-Louis Hartenberger** et **Louis Thaler**, présentée par M. Jean Piveteau.

Le gisement de Sosis, dans un faciès lacustre lignitifère de la base de la formation discordante des conglomérats de Pobla de Segur, a fourni des restes de mammifères qui ont permis à Villalta et Crusafont d'identifier un *Palæotherium* de la taille de *P. magnum* Cuvier [1]. Cette découverte obligeait à attribuer les lignites de Sosis et la base des conglomérats de Pobla de Segur au « Ludien » des paléomammalogistes.

Récemment nous avons pu recueillir de nouveaux restes de mammifères à Sosis, et notamment des restes de micromammifères, en pratiquant la méthode des « lavages et tamisages ». Nous donnons ici un aperçu de cette nouvelle récolte et nous indiquons les précisions plus poussées qu'on peut en tirer quant à la position stratigraphique du gisement.

1. Composition de la faune de Sosis. — A. *Périssodactyles* : 1. *Palæotherium* cf. *magnum* Cuvier, déjà signalé, 2. *Palæotherium* sp., de moyenne taille, 3. *Plagiolophus* cf. *annectens* (Owen). Cette espèce est représentée dans notre dernière récolte par cinq dents jugales isolées : une P 3 sup. gauche (U. M. 1920, *fig.* 1 A et B), une M 2 sup. gauche (U. M. 1919, *fig.* 1 C et D), une M 3 inf. et deux fragments de M. inf. Toutes ces pièces se comparent assez bien à celles du *Pl. annectens* d'Euzet-les-Bains.

B. *Rongeurs*. — Par lavage et tamisage, nous avons recueilli un lot varié de dents jugales isolées de rongeurs qui seront décrites en détail ultérieurement [2]. Six espèces ont déjà pu être distinguées, dont quatre au moins sont nouvelles. Bien que ces six espèces appartiennent, à une faune de micromammifères encore très mal connue (celle de l'Éocène supérieur) nous pouvons les situer dans le temps avec précision par comparaison directe avec d'autres collections de rongueurs inédites [2] provenant des gisements de Robiac, Euzet et la Débruge (classiques pour la grosse faune) et du gisement nouveau de Fons [3].

1. *Théridomyioïdés* : cinq espèces. a. *Pseudosciuridés* : quatre espèces toutes attribuées provisoirement au genre *Adelomys* Gervais. *Adelomys* nov. sp. 1 se compare à *Masillamys* sp. de Robiac, qui est une forme inédite plus primitive. *Adelomys* nov. sp. 2, 3 et 4 sont des formes plus évoluées que les espèces inédites d'*Adelomys* de Fons, gisement légèrement antérieur à Euzet-les-Bains, mais qui n'est pas plus ancien que Robiac. *Adelomys* sp. 2 est une forme affine d'une espèce inédite d'Euzet qui paraît un peu plus primitive. *b. Théridomyidés* : une seule espèce, encore très peu hypsodonte, plus primitive qu'*Isoptychus auberyi* (Pomel) de la Débruge et qui pourrait

être *Isoptychus euzetensis* (Depéret), rongeur connu seulement jusqu'ici d'Euzet-les-Bains.

2. *Gliridés* : une espèce de *Gliravus*, qui pourrait être distincte de *Gliravus priscus* Stehlin et Schaub, de la Débruge.

2. Age de la faune de Sosis. — Nous utilisons ici une échelle de zones paléomammalogiques proposée récemment pour le Paléogène de France (4) et qui paraît dans le cas présent pouvoir s'appliquer sans difficulté à l'Espagne. Les zones de cette échelle sont nommées et définies d'après des gisements-types; la définition de ces *zones* est donc indépendante de celle des *étages* (dont les stratotypes sont en principe marins). Les corrélations que nous proposons entre étages et zones paléomammalogiques, ainsi que la limite Éocène-Oligocène que nous admettons, sont indiquées ci-contre (tableau) pour la période considérée.

Corrélations avec les étages, admises ici.		Zones paléomammalogiques.	Dénomination traditionnelle de l'âge des gisements-types des zones (9).
Stampien (7)	....	Zones plus récentes	« Stampien »
	Calc. de Brie et de Sannois.....	Zone de *Ronzon*	« Sannoisien sup. »
Lattorfien?	Bembridge......................	» *Montmartre*	« Ludien sup. »
	(Limite Éocène-Oligocène)		
Bartonien (8)	Hordle......................	Zone d'*Euzet*	« Ludien inf. »
	sommet du calc. de Saint-Ouen...	» *de Robiac*	« Bartonien sup. »
Auversien?...............................		» *de la Livinière*	« Bartonien inf. »

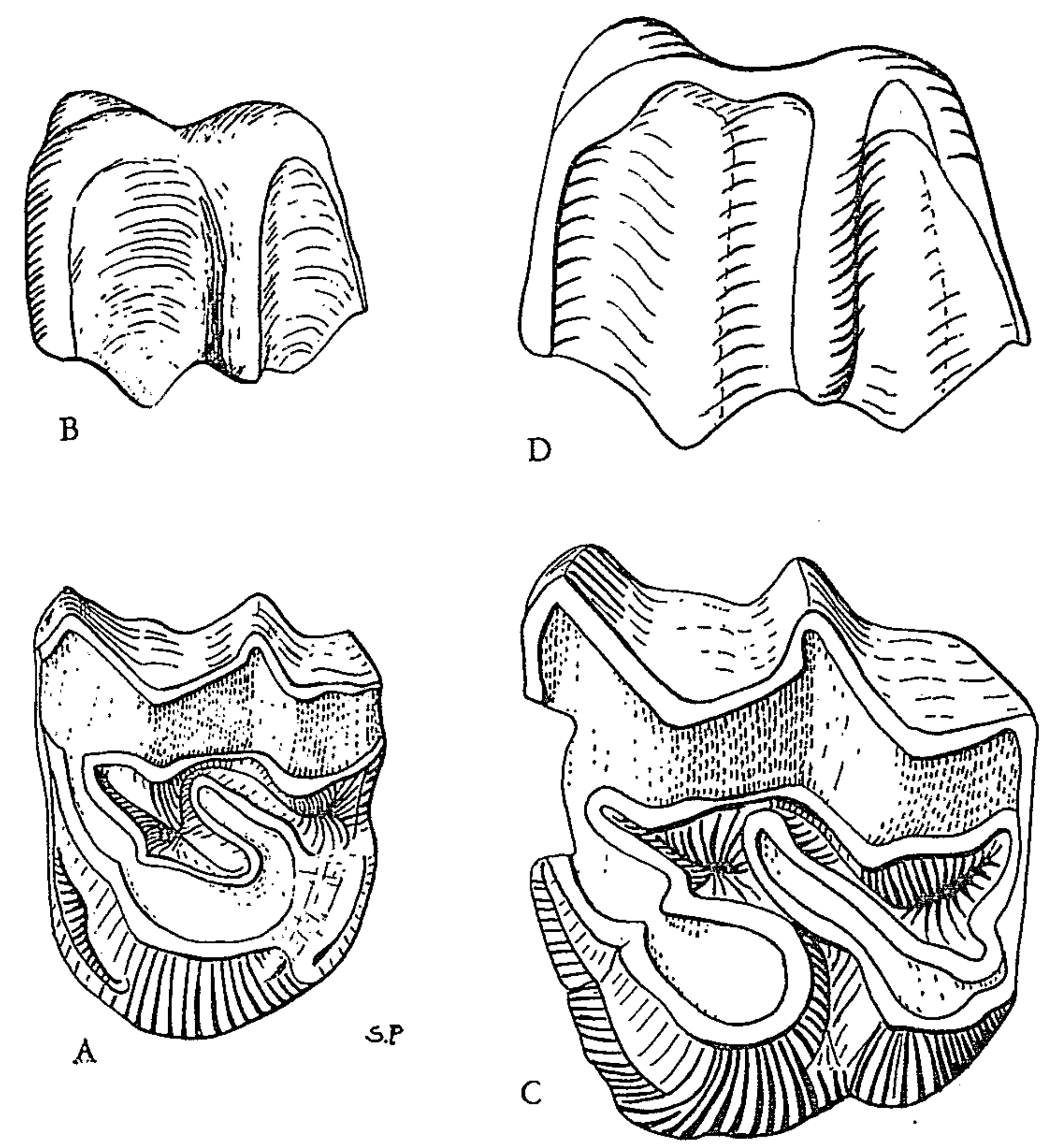
Palæotherium magnum est une espèce classique de la faune de Montmartre, mais on a aussi signalé des fossiles de taille approchante dans les gisements de la zone d'Euzet (Hordle, Euzet). Inversement *Plagiolophys annectens* est abondant à Euzet, mais on connaît des formes affines à la Débruge et dans d'autres gisements de la zone de Montmartre. Quant aux *Palæotherium* de moyenne taille leur détermination est très difficile et leur systématique évolutive est encore assez confuse. Les paléothéridés de Sosis ne permettent donc pas d'aller au-delà d'une attribution au « Ludien » des auteurs (zones d'Euzet et de Montmartre réunies).

Par contre, les rongeurs de Sosis comme nous l'avons vu représentent une faune plus ancienne que celle de la Débruge (zone de Montmartre), postérieure à celle de Robiac (type de la zone du même nom), et peut-être très légèrement postérieure à celle d'Euzet.

Le gisement de Sosis peut être donc attribué à la *zone d'Euzet* ou si l'on préfère au « Ludien inférieur » traditionnel des paléomammalogistes. Observons à ce propos que le *Ludien inférieur* type du bassin de Paris n'a fourni aucune faune de mammifères. Par contre le classique « mammal bed » de Hordle Cliff (ou Hordwell), dans les « lower Headon beds » fluviatiles a fourni une faune de mammifères de la zone d'Euzet. Or ces couches fluviatiles sont habituellement attribuées au Bartonien car elles passent

graduellement vers le bas aux « Bardon beds », qui constituent le stratotype marin légal du Bartonien ([5]).

On voit que, même en acceptant la convention d'une limite Éocène-Oligocène située au-dessous de la zone de Montmartre ([6]), le gisement de Sosis et la base des conglomérats de Pobla de Segur se placent encore dans l'Éocène (de même que la discordance pyrénéenne qui leur est antérieure).



Plagiolophus cf. *annectens* de Sosis (près de Pobla de Segur).

3. Conclusion. — 1° le gisement de Sosis qui vient de nous fournir les restes de six espèces de rongeurs, présente de ce fait un grand intérêt paléontologique, car la faune des micromammifères de l'Éocène supérieur d'Europe est encore très mal connue;

2° les nouvelles données stratigraphiques recueillies confirment et précisent (en ce qui concerne la limite supérieure) l'âge attribué à la discordance pyrénéenne par Crusafont, Villalta et Truyols, qui se fondant sur les faunes de mammifères alors connues des Pyrénées méridionales avaient situé cette discordance « en toute certitude dans le Bartonien, ou au moment final ou initial des étages qui le limitent » ([10]).

(*) Séance du 28 octobre 1963.

([1]) J. F. de Villalta et M. Crusafont, *Nota bibliographica*, etc.; *Bol. de la R. Soc. Esp. de Hist. Nat.*, 42, nos 1-2, Madrid, 1944.

([2]) L. Thaler, *Thèse* (sous presse).

(3) S. Garimond et J. A. Rémy, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1963, p. 64.

(4) L. Thaler, *Sur l'utilisation des mammifères dans la zonation du Paléogène de France* (*Colloque du Paléogène*, Bordeaux, septembre 1962) (sous presse).

(5) D. Curry, *Lexique strat. intern.*, 1, fasc. 3 *a* XII, p. 57 (article : *Mammal bed*), C. N. R. S., Paris, 1958.

(6) G. Denizot, *Lexique strat. intern.*, 1, fasc. 4 *a* VII, p. 85 (article : *Haute-masse du Gypse de Paris*), C. N. R. S., Paris, 1957.

(7) Pour l'attribution du calcaire de Brie et du calcaire de Sannois au Stampien, *voir* R. Rey, *Essai de corrélations entre différents bassins de l'Oligocène* (*Colloque du Paléogène*, Bordeaux, septembre 1962) (sous presse).

(8) L'équivalence entre le sommet du calcaire de Saint-Ouen et le gisement de Robiac est fondée sur les charophytes, *voir* L. Grambast, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 313.

(9) D'après M. Richard, *Mém. Soc. géol. Fr.*, nouv. série, 24, n° 52, 1946, 380 pages. Au sujet de l'absence du « Sannoisien inférieur » dans cette colonne du tableau, *voir* S. Garimond et L. Thaler, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1963, p. 62.

(10) M. Crusafont, J. F. de Villalta et J. Truyols, *Actes 2e Congrès intern. Et. Pyrén.*, Luchon-Pau, 1954, 2, sect. 1, Privat, Toulouse, 1956, p. 39-53, 3 figures, 3 planches-photo. Cette publication comporte une bibliographie complète concernant Sosis et notamment les références concernant les deux gastéropodes (*Ischurostoma formosum* et *Planorbis castrensis*) autrefois signalés des couches lacustres de Sosis. Une étude palynologique des lignites de Sosis a été entreprise par T. Van der Hammen étude qui n'a pas encore apporté de précision stratigraphique supplémentaire, *voir* L.U. de Sitter, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1961, p. 224.

PALÉONTOLOGIE. — *Découverte d'un Insecte Protodonate dans le Permien des Alpes-Maritimes.* Note (*) de Mme **Francine Laurentiaux-Vieira** et M. **Daniel Laurentiaux**, présentée par M. Jean Piveteau.

Intérêt paléontologique et stratigraphique de la découverte d'*Arctotypus verneti* nov. sp., Protodonate nouveau du Permien du dôme de Barrot (Alpes-Maritimes), premier Insecte fossile du Permien français.

A la suite des riches récoltes faites surtout en Amérique du Nord, en Russie et en Australie, l'entomofaune permienne est la mieux connue de toutes celles du Palézoïque. Par contre et à notre connaissance, le Permien continental français (*sensu* Jongmans et Pruvost, 1950) n'avait encore livré aucun reste d'Insecte jusqu'à la découverte d'un Protodonate Meganeuridæ que vient de faire récemment M. Jean Vernet dans les affleurements du flanc sud du dôme de Barrot (Alpes-Maritimes).

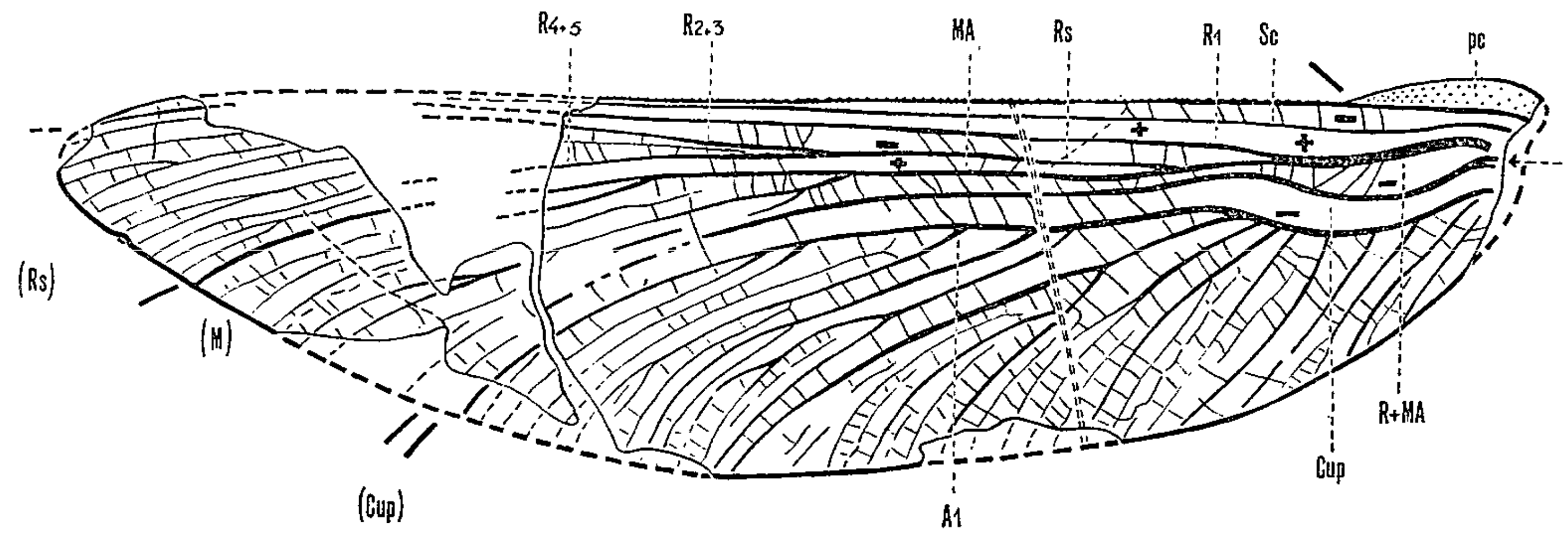
D'un bon état de conservation, ce fossile, une aile postérieure, affirme, par tous ses caractères alaires et nervuraires (*fig.* 1), son appartenance à la sous-famille Typinæ Handlirsch (aire précostale, pc, courte; champ sous-costal, Sc, long; angle de divergence R 2 + 3 — R 4 + 5 faible, etc.) et au genre *Arctotypus* Martynov, 1931 (¹). Son espèce est nouvelle, *verneti* nov. sp., mais peu singularisée de l'holotype *sinautus* Mart., 1931 du Permien supérieur (Kazanien) des environs de la rivière Sojana (Gouvernement d'Arkangelsk, U. R. S. S.).

Il s'agit ici d'un Protodonate de taille modeste (longueur alaire : 90 mm) au regard des géants que furent certains Meganeuridæ comme ceux bien connus du Stéphanien supérieur de Commentry (Allier) (*Meganeura* Brongniart, 1885; *Meganeurula* Handlirsch, 1906) ou d'autres moins vulgarisés du Permien inférieur nord-américain (*Meganeuropsis* Carpenter) dont l'envergure dépassait 60 cm et qui demeurent les plus grands des Insectes jusqu'ici signalés. Malgré d'évidentes affinités avec *Typus* Sellards, 1905 (Permien inférieur d'Amérique du Nord) et *Meganeurula* Handlirsch, 1906 [*M. titana* (Meunier), 1911, Stéphanien supérieur de Commentry], le genre *Arctotypus* Martynov, 1931 reste bien caractérisé surtout par la notable ampleur de son champ anal (A_1) peu surbaissé et dont la largeur atteint les deux tiers de celle de l'aile les inflexions profondes des bases du cubitus, postérieur (CuP) et de l'anale (A_1), la faible courbure distale des veines majeures et de leurs ramifications, etc.

Les critères spécifiques éloignent peu *A. sinuatus* Mart. et *verneti*. Chez ce dernier, les ondulations basales de CuP et de A_1 bien que très sensibles sont un peu moins fortes et le parallélisme de ces deux veines est strict tout au long de leur course; l'aile est d'autre part, de plus petite taille (environ les trois quarts de celle de *sinuatus*) et probablement un peu plus trapue. Il s'y ajoute quelques variantes dans le détail des ramifications

secondaires et une condition un peu plus tardive de l'émission du secteur au radius (Rs) dont la branche mère n'est pas bissectrice de l'angle de bipartition du tronc radio médian. La signification de ce caractère, sujet à variation individuelle chez les Méganeurides, reste discuté.

La récolte dans le Permien continental alpin d'*Arctotypus* Mart. qui, jusqu'ici, demeurait signalé en Europe du Nord seulement, est une intéressante contribution à la paléobiogéographie du genre et un indice de l'homogénéité en Europe du monde entomologique au Permien supérieur au moins en ce qui concerne les veilles lignées autochtones déjà présentes dans la Forêt houillère ([2]). On sait que cette homogénéité et une assez large répartition européenne des Protodonates existaient encore au Trias (Reisiidæ).



Calque nervuraire de l'aile métathoracique gauche d'*Arctotypus verneti* nov. sp. (holotype) (Thuringien du dôme de Barrot, versant sud-ouest du Collet du Brec, vers 900 m) (G × 2).

Les divergences constatées entre les éléments autochtones des entomofaunes permiennes d'Europe (Russie en particulier) et d'Amérique septentrionale s'expliquent par une légère différence de niveau stratigraphique. Les entomofaunes classiques du Permien nord-américain (Kansas, Arizona-Grand Canon-Oklahoma) sont d'âge saxonien, celles du Permien russe (à *Arctotypus*) sont un peu plus récentes et d'un horizon thuringien (Kazanien des Auteurs russes). Le genre *Arctotypus* paraît bien avoir une signification biostratigraphique.

Sur le plan régional, la découverte d'un *Arctotypus*, par ses incidences stratigraphiques, n'est pas sans intérêt.

En effet, l'argument paléontologique faisait encore défaut pour définir l'âge des faciès de pélites rouges du dôme de Barrot dont P. Bordet ([3]) a recherché, par des analogies lithologiques et génétiques, la correspondance avec les faciès homologues de l'Esterel. Leur datation restait appuyée jusqu'ici sur des seuls données géométriques, les seules traces fossiles demeurant soit énigmatiques soit restreintes à des terriers de vers.

La série pélitique rouge vif et homogène du Barrot est puissante (plus de 900 m dans les gorges du Cians) et surmonte localement un Permien

plus grossier à intercalations pélitiques qui semble reposer lui-même en discordance sur un Autunien daté par une florule (vallon de Roya, Saint-Étienne-de-Tinée) (4).

Le site de récolte d'*Arctotypus* est dans les pélites rouges, versant sud-ouest du Collet du Brec vers 890-900 m très près de la base de la formation de grès et conglomérats du faciès dit de Léouvé (partie supérieure du Permien de Barrot).

Bien qu'il soit toujours prématuré de tirer d'un seul élément paléontologique des conclusions stratigraphiques, la découverte d'*Arctotypus* supporte la conclusion de J. Vernet (4) qui estime que le Permien de Barrot représente probablement une série permienne supérieure. C'est en tous cas notre conclusion en ce qui concerne l'horizon de récolte de ce Protodonate.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) A. B. MARTYNOV, *Trav. Inst. Pal. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1, 1931, p. 18-19, *fig.* 8, *pl.* II (*fig.* 2).

(2) D. LAURENTIAUX, *in* J. PIVETEAU, *Traité de Paléontologie*, III, 1953, Masson, Paris, p. 516-517.

(3) P. BORDET, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 48, n° 227, 1950, p. 1-8.

(4) J. VEUNET, *Trav. Lab. Géol. Fac. Sc. Univ. Grenoble*, 34, 1958, p. 221-228.

(*Laboratoires de Géologie de l'École des Mines de Paris et Faculté des Sciences de Reims.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Remarque sur la nageoire caudale de* pachycormus. Note (*) de M[lle] **Sylvie Wenz**, présentée par M. Jean Piveteau.

Une plaque hypurale terminale est décrite chez l'Holostéen *Pachycormus* du Lias supérieur, plaque conforme à celle qui est observée chez les Téléostéens évolués.

La nageoire caudale de *Pachycormus* est profondément fourchue et extérieurement symétrique, formée de deux lobes d'égal développement. La base des lépidotriches est recouverte par les dernières écailles du corps, dont les bords postérieurs forment ensemble un arc de cercle régulier, le revêtement écailleux ne se prolongeant pas dans le lobe dorsal de la nageoire caudale. Certaines écailles (*E*), disposées longitudinalement et dont les dernières se relèvent vers le haut du lobe dorsal de la nageoire, se distinguent des autres par leur forme particulière et par leur taille plus grande; ces écailles modifiées pourraient correspondre aux écailles de la ligne latérale du corps. Les lépidotriches sont nombreux, fins et contigus. On distingue des lépidotriches (L_i) courts et indivis, situés aux bords d'attaque de la caudale et des lépidotriches (L_s) très longs, segmentés transversalement et longitudinalement. Chaque rayon dermique chevauche largement les éléments endosquelettiques correspondants.

Le squelette axial de *Pachycormus* ne comprend pas de centres vertébraux, seuls les arcs neuraux et hémaux sont ossifiés. En direction rostro-caudale, l'endosquelette de la nageoire comprend les éléments hypochordaux suivants :

— des épines hémales (*EH*) non modifiées, peu nombreuses;

— des éléments de soutien (*pr hy*) plus robustes, épais et élargis, dont le nombre exact n'a pu être précisé (au moins 4, au plus 6);

— une plaque hypurale terminale (*Pl hy*), triangulaire, symétrique par rapport à l'axe longitudinal du corps.

Au-dessus du rachis, l'endosquelette est représentée par les épines neurales (*EN*) surmontées par des radiaux épichordaux (*RE*), à base libre, sur lesquels s'insèrent les lépidotriches indivis du lobe dorsal de la nageoire.

La plaque hypurale, décrite ici chez *Pachycormus*, est connue chez d'autres genres de la même famille tels *Hypsocormus* (Woodward, 1895) (¹) et *Euthynotus*; elle sert de support à la majeure partie des lépidotriches. Cette plaque est formée par la coalescence de plusieurs hypuraux. La fusion de plusieurs éléments primitivement distincts est indiquée par des différences d'ossification dans l'épaisseur de la plaque et par la présence d'encoches plus ou moins profondes sur son bord postérieur. Chez *Euthynotus* on observe le long du bord dorsal de la plaque une baguette osseuse qui lui est partiellement rattachée par sa région proximale mais en est distincte

dans sa moitié distale. Il devait exister au-dessus de la plaque un ou deux hypuraux libres mais réduits.

L'originalité de la caudale des *Pachycormidæ* se traduit par la présence de la plaque hypurale terminale et par l'apparente symétrie de l'endosquelette. Une telle disposition n'est réalisée que chez des Téléostéens évolués tels *Fundulus* [Gosline, 1961 ([2])]; *Cottus* [Lotz *in* Goodrich, 1930 ([3])]; *Thynnus* [Goodrich, 1930 ([3])].

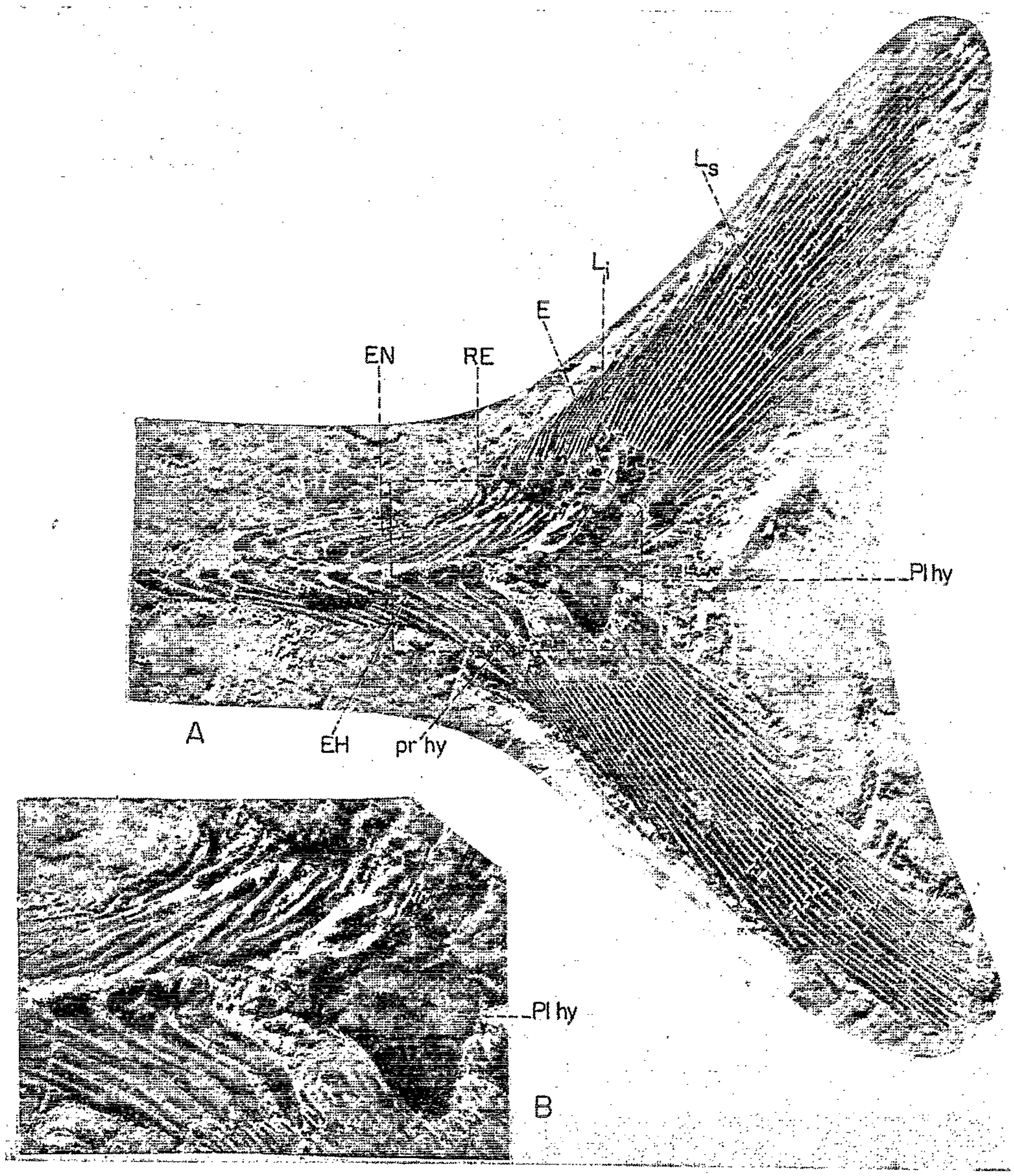


Fig. A. — Nageoire caudale de *Pachycormus* (G × 1,5).

Fig. B. — Détail de l'endosquelette caudal de *Pachycormus* (G × 3).

E, écaille modifiée; *EH*, épine hémale; *EN*, épine neurale; L_i, lépidotriche indivis; L_s, lépidotriche segmenté; *Pl hy*, plaque hypurale terminale; *py hy*, procès hypural; *RE*, radial épichordal.

Le stade holostéen est caractérisé par la présence d'une nageoire extérieurement symétrique et par un endosquelette formé d'un nombre élevé d'épines hémales et d'hypuraux, chaque élément ne supportant qu'un nombre réduit de lépidotriches (1 ou 2). Ces deux caractères sont observés chez l'*Amia calva* actuelle. De nombreux Holostéens possèdent encore un lobe écailleux réduit mais net (*Semionotidæ*, *Eugnathidæ*, etc). La structure de l'endosquelette, exception faite des *Pachycormidæ*, est toujours comparable à celle d'*Amia* avec un nombre élevé d'éléments de soutien. Chez les Téléostéens primitifs, on assiste à une réduction du nombre des éléments servant au support des lépidotriches probablement par perte et par fusion des éléments. Cette réduction a été mise en évidence dans la série *Leptolepis-Clupavus* par Arambourg [1954 ([4])]. Chez *Leptolepis coryphænoides*, du Lias, les hypuraux sont nombreux et leur forme de plaque est peu accusée; chez les formes crétacées, telles *Clupavus neocomiensis*, les hypuraux sont moins nombreux et plus élargis. L'endosquelette caudal des Téléostéens primitifs actuels (*Elops*) rappelle celui de *Leptolepis*. Le maximum de simplification est obtenu chez des Téléostéens évolués appartenant à diverses familles par fusion des hypuraux en une plaque symétrique (*Thynnus*).

L'ensemble des structures concernant tant le crâne que les nageoires fait du genre *Pachycormus* un Poisson caractéristique du stade holostéen. Seule la présence d'une plaque hypurale terminale ne se retouve pas chez les Holostéens ni même chez les Téléostéens primitifs. Il faut s'adresser aux formes téléostéennes évoluées pour rencontrer une telle disposition. L'exemple de *Pachycormus* nous montre que la formation d'une plaque hypurale a eu lieu très tôt dès le Lias.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

([1]) *Catalogue of Fossil Fishes in the British Museum*, part III, 1895.

([2]) *Smithsonian Miscellaneous collections*, 142, n° 3, 1961, p. 1-42.

([3]) *Studies on the structure and Development of Vertebrates*, London, 1930.

([4]) *Notes et Mém. Serv. Géol. du Maroc*, n° 118, 1954, p. 1-392.

HYDROGÉOLOGIE. — *Les lois de la concentration en chlore des eaux souterraines par évaporation et par évapotranspiration.* Note (*) de M. **Marc Schoeller**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans une nappe libre située à faible profondeur, la méthode du chlore permet de calculer la distribution des isochlores, l'évapotranspiration et la perméabilité.

Les eaux d'une nappe libre, situées à faible profondeur ont, d'amont en aval, le long de leur parcours une teneur en sels qui augmente progressivement par suite de l'évaporation.

En supposant que l'évaporation dans de telles nappes est relativement constante, nous avons pu établir sous forme d'équations, les relations entre la concentration et le chemin parcouru, puis calculer aussi la perméabilité K, ainsi que l'évapotranspiration.

Soit une nappe dont le débit est q_0 à l'origine, H l'épaisseur avec un front de longueur F; par mètre carré et par seconde, elle évapore la hauteur d'eau e, et elle gagne une hauteur d'eau p, provenant de l'infiltration de l'eau de pluie. Nous admettons que la pluie n'apporte qu'une dilution de l'eau d'infiltration ou plutôt qu'elle ne fait que diminuer le taux d'évaporation lorsque $e - p > 0$, ce qui a lieu le plus généralement. L'augmentation de débit dq de la nappe, le long du trajet dx est donc

$$dq = -(e-p)\,\mathrm{F}\,dx. \tag{1}$$

D'un autre côté, la loi de Darcy nous donne

$$q = -\mathrm{K}h\mathrm{F}\frac{dh}{dx}. \tag{2}$$

De ces deux équations, nous tirons

$$(e-p)\,x^2 - 2\,q_0\frac{x}{\mathrm{F}} + \mathrm{K}(\mathrm{H}^2 - h^2) = 0, \tag{3}$$

h étant la hauteur d'eau de la nappe au point x.

Nous obtenons également

$$e - p = \frac{q_0}{x\mathrm{F}}\left(1 - \frac{\mathrm{C}_0}{\mathrm{C}}\right), \tag{4}$$

C_0 étant la concentration de l'eau à l'origine et C la concentration en x ou

$$e - p = \frac{q_1}{\mathrm{F}}\,\frac{1 - \dfrac{\mathrm{C}_1}{\mathrm{C}_3}}{x_3 - x_1} \tag{5}$$

et

$$x_2 - x_1 = (x_3 - x_1)\,\frac{\mathrm{C}_3}{\mathrm{C}_2}\,\frac{\mathrm{C}_2 - \mathrm{C}_1}{\mathrm{C}_3 - \mathrm{C}_1}, \tag{6}$$

C_1 étant la concentration en chlore de l'eau en x_1, C_2 en x_2, C_3 en x_3. De plus, nous avons établi l'équation suivante qui nous permet de calculer la perméabilité K :

$$K = \frac{q_0 x_1}{FH^2} \frac{C_1}{C_1 - C_0}. \tag{7}$$

D'autres relations facilitent les calculs.

Toutes ces équations ne sont exactement valables que pour les concentrations en chlore : le chlore ne subit ni échange de bases, ni précipitation; sa concentration est proportionnelle à l'évaporation. Lorsque les concentrations en sels sont très élevées, par suite de la faible solubilité des sels autres que les chlorures, la concentration en chlore est sensiblement proportionnelle à la concentration totale. Dans ce cas, on peut à la rigueur utiliser la concentration totale.

En nous servant des analyses chimiques trouvées dans des publications, nous avons dressé les isochlores (ou courbes d'égale concentration en chlore de l'eau) d'un certain nombre de nappes phréatiques : la nappe du Mornag, la nappe de l'oued el Fekka en Tunisie, la nappe de la Steppe de la Faim en Ouzbekistan (U. R. S. S.). Nous avons constaté que la distribution de ces isochlores correspond très exactement à celle qui ressort de nos équations. Il en est de même pour les isocônes (ou courbes d'égale concentration totale en sels de l'eau) de la nappe de Tafilalet (Maroc), publiées par M. Margat : les correspondances sont frappantes.

Lorsqu'il nous a été possible d'avoir le débit q_0, nous avons pu calculer l'évaporation à l'aide des formules (4) ou (5). Ainsi nous obtenons : pour la Steppe de la Faim, $e - p = 0{,}133$ m/an et $e = 0{,}433$ m/an; pour la nappe du Tafilalet : $e - p = 0{,}012$ m/an et $e = 0{,}092$ m/an. (M. Margat avait trouvé un nombre très voisin $e = 0{,}1$ obtenu par une autre méthode.)

Pour les autres nappes, nous avons trouvé pour les valeurs $(e - p)/q_0$: 6.10^{-8} pour la nappe de l'oued el Fekka, 3.10^{-8} en amont de la nappe du Mornag et 30.10^{-8} en aval.

Nous avons pu, à l'aide de la formule (7), calculer la perméabilité des aquifères de la nappe de la Steppe de la Faim et de la nappe du Tafilalet et la comparer avec les perméabilités calculées par les méthodes hydrodynamiques.

Nous obtenons ainsi pour la nappe du Tafilalet :

$$K = 2{,}96.10^{-4}\,\text{m/s},$$

pour la nappe de la Steppe de la Faim :

$$K = 1{,}63.10^{-4}\,\text{m/s} \quad (\text{contre } 2{,}37.10^{-4}\,\text{m/s}).$$

Ces résultats, là encore, concordent avec les données des observations.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(*Laboratoire d'Hydrogéologie-Géochimie, Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Contribution aux recherches sur la « loi des niveaux » : étude histologique et ontogénique des entre-nœuds longs du rhizome vertical du* Rumex obtusifolius *DC.* Note (*) de Mme **Yvonne Chabot-Jacquety**, présentée par M. Lucien Plantefol.

C'est l'action de l'obscurité qui est déterminante dans le processus d'élongation du rhizome accidentellement enfoui. Elle n'apparaît cependant qu'à partir d'une certaine distance de l'apex : même dans l'obscurité, les entre-nœuds supérieurs du rhizome continuent à croître principalement en largeur.

Le sommet d'un rhizome, que celui-ci soit vertical ou horizontal, se maintient dans le sol à une profondeur déterminée et constante, à laquelle il revient en cas de perturbation (enfouissement par exemple). C'est ce que Royer [1] en 1870 a nommé la « *loi des niveaux* ». Le *Rumex obtusifolius*, dont le rhizome est vertical, s'enfonce dans la terre en croissant de telle sorte que son sommet se situe en permanence au niveau du sol. Constitué normalement d'entre-nœuds courts et larges [2], il construit, s'il est accidentellement recouvert de terre, des entre-nœuds longs jusqu'à ce que son sommet rejoigne la surface. Le *R. obtusifolius* se montre donc astreint à la « loi des niveaux ».

1. Pour préparer l'*étude histologique* des entre-nœuds longs, nous avions enterré plusieurs rhizomes de façon à ce que leurs sommets se trouvassent entre 13 et 20 cm sous terre. Lorsque ceux-ci affleurèrent le niveau du sol, les plants furent déterrés. Le nombre et les dimensions des entre-nœuds longs varient d'un rhizome à l'autre. Certains, comme le pied A (*fig.* 1), ne montrent que quelques entre-nœuds longs, beaucoup plus étroits que les entre-nœuds courts qui les encadrent. D'autres, comme le pied B (*fig.* 1), présentent des entre-nœuds longs plus nombreux, mais plus courts que ceux du pied A et à peine moins larges que les entre-nœuds courts.

Le tableau I groupe les mesures pratiquées sur une section longitudinale axiale du pied A pour comparer trois entre-nœuds : un long (III), un intermédiaire (II) et un court (I).

L'entre-nœud long est moins large que l'entre-nœud court parce qu'il y a moins de files cellulaires, particulièrement au niveau de la moelle. Son allongement provient d'un nombre plus élevé de cellules par file, qui subissent une élongation plus importante. L'activité mitotique ne s'est pas seulement intensifiée, mais elle a aussi changé d'orientation, en particulier au niveau de la moelle où le nombre de files cellulaires reste nettement inférieur. Aussi peut-on dire que l'accroissement en longueur se fait en partie aux dépens de l'élargissement.

Pour l'entre-nœud intermédiaire la réduction du diamètre est due à la largeur plus faible des cellules; le nombre de files cellulaires demeure

TABLEAU I.

		Entre-nœuds.		
		Court.	Intermédiaire.	Long.
Longueur totale (μ)		738	2 090	45 000
Diamètre total (μ)		14 000	9 471	7 380
Moelle.	Largeur totale (μ)	7 011	5 535	4 920
	Nombre de files cellulaires	159	157	54
	» de cellules par file	17	30	350
	Hauteur moyenne des cellules (μ)	35	60	128
	Largeur moyenne des cellules (μ)	60	35	64
Écorce.	Épaisseur radiale (μ)	1 107	922	492
	Nombre de files cellulaires	27	27	23
	Nombre de cellules par file	28	35	405
	Hauteur moyenne des cellules (μ)	26	52	112
	Largeur moyenne des cellules (μ)	38	36	38
Tissus conducteurs.	Épaisseur radiale (μ)	1 230	922	338
	Hauteur des cellules cambiales (μ)	58	74	122
	Largeur des cellules cambiales (μ)	19	19	16

inchangé. Son allongement provient à la fois d'un nombre plus élevé de cellules par file et d'une hauteur plus grande des cellules. Cette élongation cellulaire se produit aussi dans d'autres types d'entre-nœuds intermédiaires, même si la prolifération est peu modifiée ou ne l'est pas (*fig.* 4, les entre-nœuds n-10 et n-11).

Au point de vue cytologique, les cellules médullaires des entre-nœuds longs (*fig.* 8) renferment moins d'amidon que celles des entre-nœuds courts (*fig.* 9) et ont leurs parois plus minces.

2. Pour réaliser l'*étude ontogénique* des entre-nœuds longs, les rhizomes, enfouis, ont été déterrés avant que leur sommet n'ait atteint la surface et ne reconstruise des entre-nœuds courts. L'étude des coupes longitudinales axiales permet de constater que le point végétatif se trouve, comme lorsque se forme la rosette de feuilles [2], au centre d'un plateau (*fig.* 3). En allant du sommet vers la base, on a étudié successivement des entre-nœuds longs en voie d'édification, un entre-nœud long en voie d'élongation, des entre-nœuds intermédiaires, puis des entre-nœuds courts adultes. Les résultats des mesures sont traduits sur les courbes de la figure 4 (l'entre-nœud n, très petit, correspondant au primordium le plus récent, ne figure pas sur les courbes). Les entre-nœuds depuis n-1 jusqu'à n-6 sont plus larges que hauts (*fig.* 3). D'un entre-nœud à l'autre, le nombre de files cellulaires progresse, tandis que le nombre de cellules par file augmente peu (*fig.* 4). De plus, les cellules médullaires s'élargissent plus qu'elles ne s'allongent (*fig.* 6). Aussi la croissance en largeur est-elle dominante, comme lorsque se construisent des entre-nœuds courts et larges [2]. La prolifération cellulaire s'intensifie dès l'entre-nœud n-6 et elle produit dans chaque file de l'entre-nœud n-7 un grand nombre de

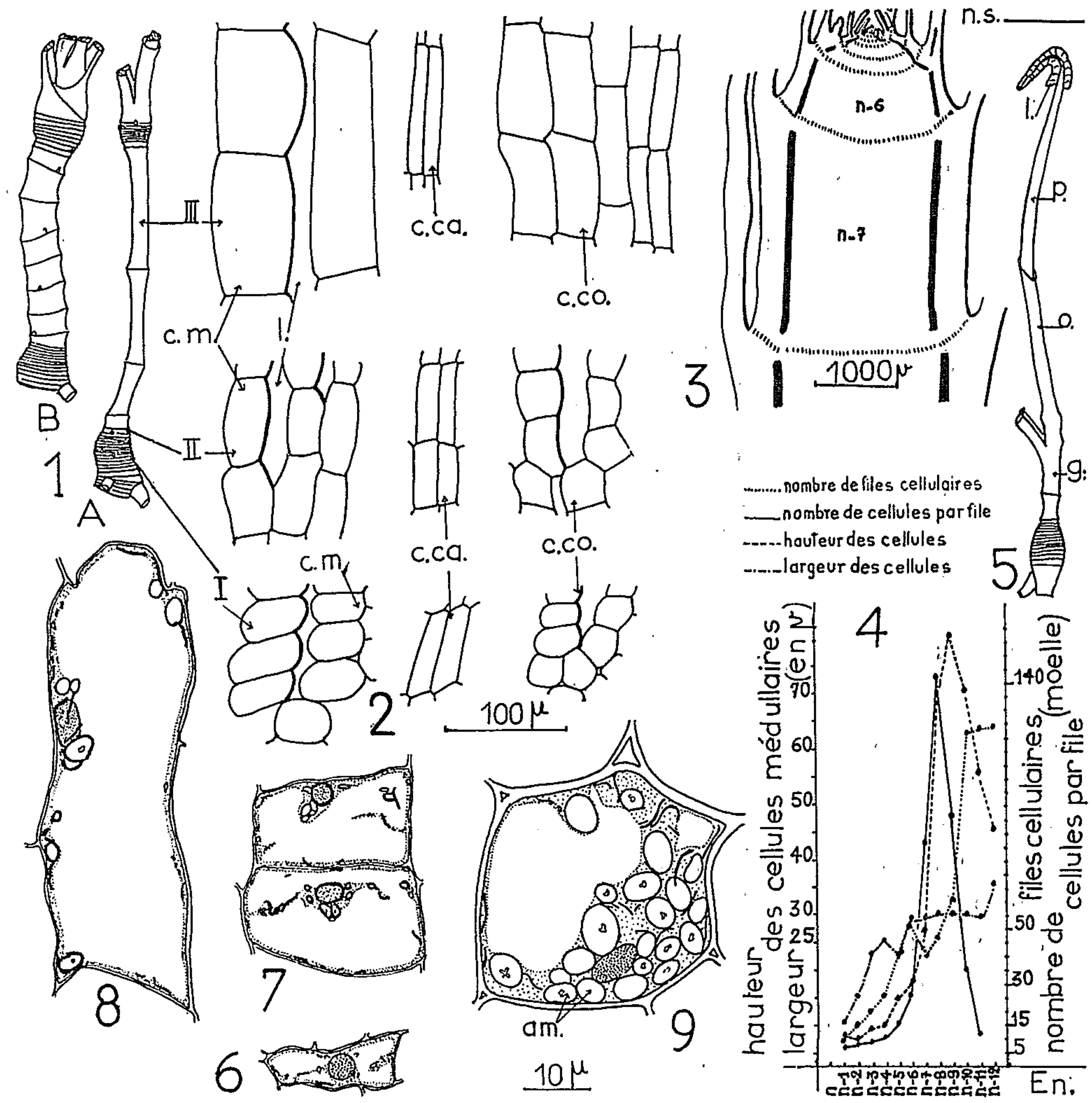


Fig. 1 et 2. — Étude morphologique et histologique des rhizomes de *Rumex obtusifolius* déterrés après avoir été enfouis et après avoir obéi à la « loi des niveaux »; 1, représentation semi-schématique d'un pied A et d'un pied B, montrant des entre-nœuds longs compris entre deux séries d'entre-nœuds courts; 2, cellules médullaires (c. m.), cellules cambiales (c. ca.) et cellules corticales (c. co.) d'un entre-nœud court (I), d'un entre-nœud intermédiaire (II) et d'un entre-nœud long (III) du pied A; l, lacune.

Fig. 3 et 4. — Étude ontogénique d'un rhizome enterré construisant des entre-nœuds longs (n-1 à n-8); 3, schéma de la coupe longitudinale axiale; 4, courbes traduisant les mesures indiquées en ordonnée, en abscisse, les entre-nœuds (E_n) numérotés du sommet vers la base; n-9, n-10, n-11, entre-nœuds intermédiaires; n-12, entre-nœud court adulte.

Fig. 5. — Modification morphologique d'une feuille développée sous le niveau du sol (n. s.); g., gaine; o., ochréa; p., pétiole; l., limbe.

Fig. 6, 7, 8 et 9. — Étude cytologique (Mevès, Mac Manus, hématoxyline) des cellules médullaires internodales d'un pied enterré; 6, cellule élargie d'un entre-nœud proche de l'apex; 7, cellules aplaties d'un entre-nœud long en voie d'édification; 8, cellule allongée d'un entre-nœud long en cours d'élongation; 9, cellule d'un entre-nœud court; am., grain d'amidon.

cellules encore aplaties (*fig.* 7). L'élongation cellulaire apparaît au niveau de l'entre-nœud *n*-8. La divergence dans le mode de croissance a lieu à partir de l'entre-nœud *n*-6, car normalement lorsque se construisent des entre-nœuds courts, le nombre de files cellulaires continue à augmenter jusqu'à l'entre-nœud *n*-9, tandis que le nombre de cellules par file s'accroît peu.

Les feuilles développées sous terre se modifient aussi (*fig.* 5). La gaine et son ochréa sont plus allongées que dans les feuilles normales. Le limbe, dont la pointe est dirigée vers le bas, est rudimentaire, avec ses deux ailes latérales enroulées de part et d'autre de la nervure principale comme pour une feuille jeune.

3. Le rôle de l'obscurité a été montré par l'expérience suivante : Des plants de *R. obtusifolius* ont été recouverts d'une housse noire en matière plastique. La tige s'est mise alors à former, au-dessus du niveau de la terre, des entre-nœuds longs.

En conclusions : c'est bien l'obscurité et non l'enfouissement en tant que tel, qui déclenche le processus d'élongation. Cependant, quel que soient le niveau d'enfouissement et les conditions d'obscurité imposées au rhizome, la croissance en largeur reste dominante pour les entre-nœuds voisins de l'apex. L'action de l'obscurité se manifeste à une certaine distance du point végétatif.

Ainsi se précise le mécanisme de la « loi des niveaux » dans le cas du rhizome vertical de *R. obtusifolius*.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) ROYER, *Bull. Soc. Bot.*, 17, 1870, p. 168.

(2) Y. JACQUETY, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2528.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, 24, rue Lhomond, Paris,* 5e.)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action combinée de la kinétine et de l'acide indolylacétique sur la néoformation d'organes par des fragments de feuilles d'Endive* (Cichorium Intybus, *L.*) *cultivés* in vitro. Note (*) de Mlle **Maria Toponi**, présentée par M. Roger Gautheret.

Nous avons éprouvé l'action de l'acide indolylacétique et de la kinétine, sur des fragments de feuilles d'Endive, qui manifestent de remarquables propriétés d'organogenèse. Ces deux substances peuvent avoir une action synergique ou antagoniste selon les doses employées.

On sait que la néoformation des racines et des bourgeons est influencée par des substances spécifiques comme les auxines endogènes ou exogènes et la kinétine. Ces deux types de substances manifestent des propriétés organogènes inverses : la kinétine favorise le bourgeonnement tandis que l'acide indolylacétique favorise la rhizogenèse; réciproquement l'acide indolylacétique stimule la rhizogenèse, tandis que la kinétine l'inhibe. Associées elles peuvent exercer une action synergique ou antagoniste, selon les doses employées. [Skoog et Miller ([1]); Pilet ([2]); Gautheret ([3]).]

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'éprouver l'action de ces deux substances sur des fragments de feuilles d'Endive qui manifestent de remarquables propriétés d'organogenèse.

Des explantats (à raison de 24 par condition) ont été ensemencés dans des milieux gélosés contenant des sels minéraux (solution d'Heller), du glucose (5 %) et différentes doses d'acide indolylacétique (10^{-8} à 10^{-5}) et de kinétine (10^{-7} à 10^{-5}). Des témoins furent réalisés sur des milieux ne renfermant que l'une ou l'autre des deux substances ou n'en contenant aucune. Les cultures ont été maintenues à 26° et exposées à une lumière continue (500 lx).

Les cultures ont été observées à différents stades de développement : 1° après 10 jours, quand les organes commençaient à paraître; 2° après 20 jours, quand les organes étaient déjà bien formés; 3° après 40 jours, quand les explantats avaient terminé leur accroissement.

Après 10 jours de culture nous avons constaté (*fig.* 1) que le mélange de kinétine à faible dose (10^{-7}) et d'acide indolylacétique à 10^{-6} et 10^{-5} avait induit la formation de racines et empêché le bourgeonnement, tandis que la kinétine à 10^{-5} associée à 10^{-7} d'acide indolylacétique avait empêché le développement des bourgeons et des racines. Aucune ébauche d'organe n'a été observée dans les témoins.

Après 20 jours de culture (*fig.* 2) l'inhibition totale de l'organogenèse s'est manifestée seulement avec le mélange des deux substances à fortes

doses. Les témoins n'ont également montré aucun processus d'organogenèse.

Après 40 jours les témoins ont produit quelques bourgeons, mais pas de racine (*fig.* 3 et 4). D'autre part, l'antagonisme de l'acide indolylacétique et de la kinétine est bien évident.

Kinétine \ Acide indolylacétique	0	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}
0	O	bourgeons	bourgeons	racines	racines
10^{-7}	bourgeons	bourgeons	bourgeons	racines	racines
10^{-6}	bourgeons	bourgeons	bourgeons	bourgeons, racines	O
10^{-5}	bourgeons	bourgeons	O	O	O

bourgeons racines

Fig. 1. — Tableau indiquant la présence d'organes sur des fragments de feuilles d'Endive ayant été cultivés pendant 10 jours dans un milieu renfermant différentes doses d'acide indolylacétique et de kinétine.

Le O indique qu'il n'y a eu aucun phénomène d'organogenèse.

Kinétine \ Acide indolylacétique	0	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}
0	O	bourgeons	bourgeons, racines	bourgeons, racines	bourgeons, racines
10^{-7}	bourgeons	bourgeons	bourgeons	bourgeons, racines	racines
10^{-6}	bourgeons	bourgeons	bourgeons	bourgeons, racines	O
10^{-5}	bourgeons	bourgeons	bourgeons	bourgeons, racines	O

bourgeons racines

Fig. 2. — Tableau indiquant la présence d'organes sur des fragments de feuilles d'Endive ayant été cultivés pendant 20 jours dans un milieu renfermant différentes doses d'acide indolylacétique et de kinétine.

Le O indique qu'il n'y a eu aucun phénomène d'organogenèse.

La rhizogenèse, très importante aux fortes doses d'acide indolylacétique est réduite par l'action de la kinétine à forte dose également; de même le bourgeonnement induit par la kinétine est réduit par l'acide indolylacétique à la dose 10^{-5}.

Le bourgeonnement est donc beaucoup moins sensible à l'action inhibitrice de l'acide indolylacétique que la rhizogenèse à l'action inhibitrice de la kinétine.

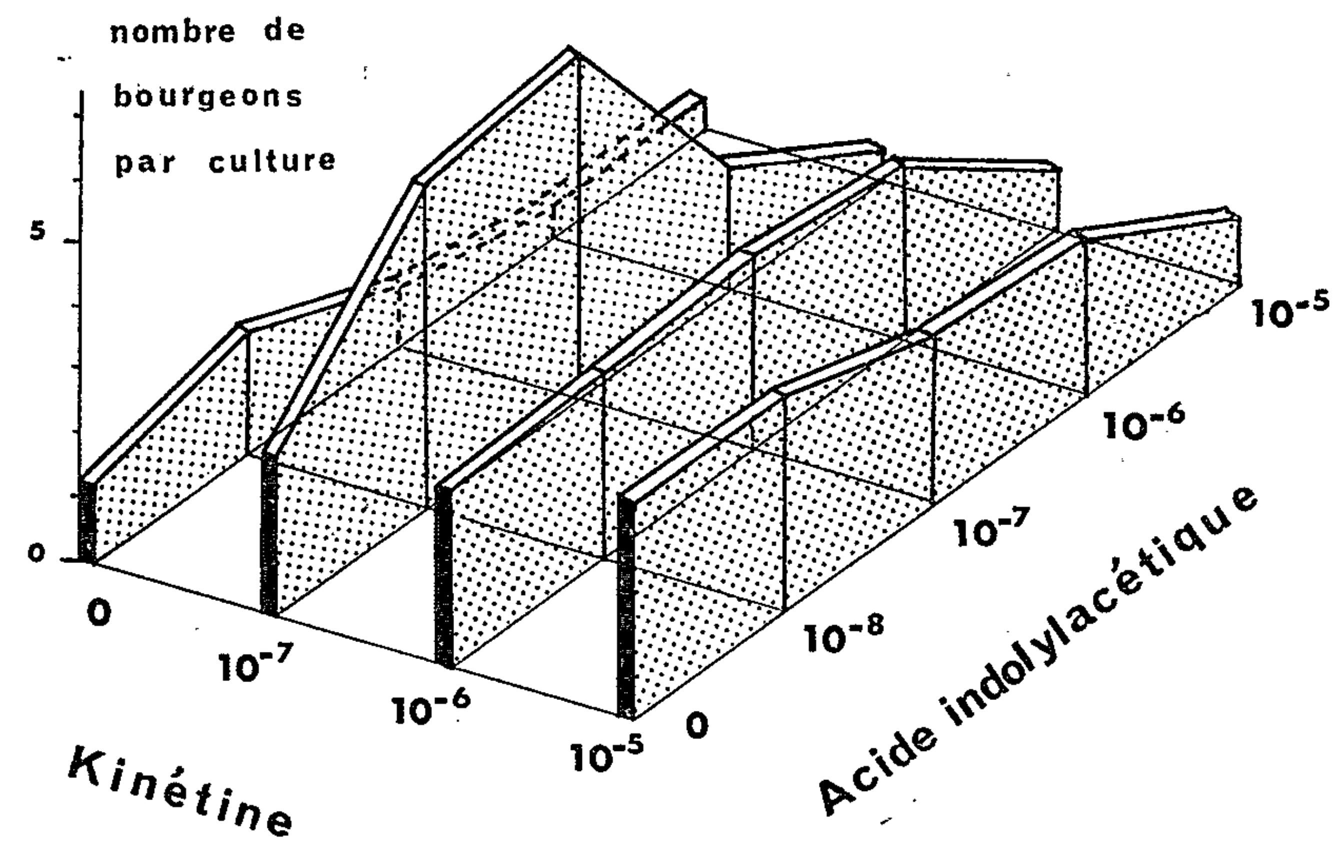


Fig. 3. — Action de la kinétine et de l'acide indolylacétique, employés à différentes doses, sur la formation de bourgeons, sur des fragments de feuilles d'Endive, après 40 jours de culture.

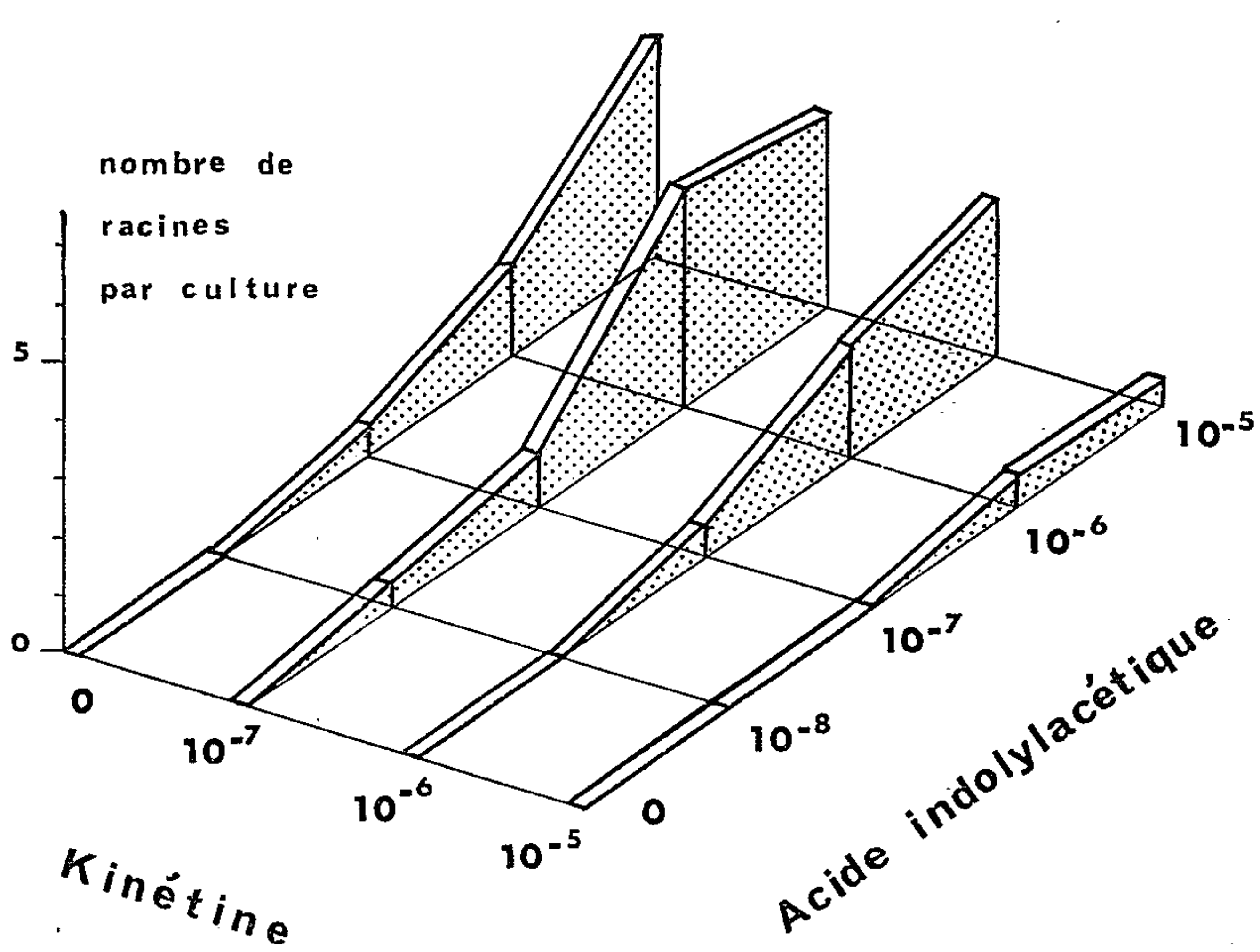


Fig. 4. — Action de la kinétine et de l'acide indolylacétique, employés à différentes doses, sur la formation de racines, sur des fragments de feuilles d'Endive, après 40 jours de culture.

On remarque enfin qu'en présence d'une faible dose d'acide indolylacétique (10^{-7}) associée à de faibles doses de kinétine (10^{-7}) le bourgeonnement est favorisé de façon importante. Les deux régulateurs de croissance agissent alors en synergie.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) F. SKOOG et C. O. MILLER, *Symp. Soc. exp. Biol.*, 11, 1957, p. 118.

(2) P. E. PILET, *Bull. Soc. bot. suisse*, 71, 1961, p. 189.

(3) R. GAUTHERET, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1381.

RADIOBIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action des rayons X sur les propriétés tumorales des tissus de crown-gall de Tabac.* Note (*) de Mme **Maria Ivone Duarte**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les tissus d'une souche de crown-gall de Tabac irradiés par les rayons X, sont encore capables de produire des tumeurs lorsqu'on les greffe sur une plante entière, même si l'inactivation a été suffisamment importante pour inhiber presque complètement leur pouvoir de proliférer *in vitro*.

Klein et Vogel (1956) [1] ont affirmé que les tissus de crown-gall de Tournesol (tumeurs secondaires), qui sont insensibles à l'action de l'auxine, le devenaient après irradiation par les rayons X. Jonard (1959) [2] a observé une réaction semblable des tissus de crown-gall de Scorsonère, mais cette sensibilité à l'auxine n'était pas durable car, au cours de repiquages ultérieurs, il constatait que l'auxine cessait de stimuler la prolifération de la souche irradiée.

Il nous a paru intéressant de savoir si cette acquisition de sensibilité à l'égard de l'auxine s'accompagnait d'une perte des propriétés tumorales. Pour cela nous avons recherché si les tissus irradiés étaient encore capables de provoquer des tumeurs, par greffage sur des plantes entières.

Le matériel utilisé dans nos expériences était une souche de tissus de crown-gall de Tabac. Les colonies tissulaires, âgées d'un mois, ont été irradiées (tube à rayons X de 250 kV et 12 mA d'intensité; la distance à la source étant de 50 cm, on obtenait 100 r/mn) à des doses de 1000, 2 000, 3 000 et 5 000 r.

Cinq jours après l'irradiation on prélevait, sur chaque colonie, deux explantats; l'un était repiqué sur un milieu neuf (Knop dilué de moitié, additionné des microéléments de la solution d'Heller, de 5 % de glucose et de 0,6 % de gélose), afin d'évaluer son pouvoir de prolifération qui était mesuré soit par le poids frais, soit par la surface des colonies. Le second fragment était greffé sur une tige de *Nicotiana tabacum* L. Les greffes ont été réalisées sur des plantes âgées de deux mois selon la technique décrite par White (1944) [3].

Après 60 jours de culture *in vitro* des premiers explantats, on évaluait la surface et le poids frais de chaque colonie. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau I qui montre qu'une dose de 1000 r n'altère pas le pouvoir de proliférer mais que, celui-ci est réduit par des doses plus fortes. Néanmoins, en repiquant ultérieurement les colonies irradiées, nous avons constaté que la croissance redevenait progressivement aussi active que celle des témoins, exception faite pour les fragments ayant reçu 5 000 r, qui se nécrosaient rapidement.

Les fragments qui ont été greffés ont formé, après six semaines, des tumeurs de tailles variables.

TABLEAU I.

Action de l'irradiation sur la croissance des tissus de crown-gall de Tabac.

Doses de rayons X (r).	Croissance des cultures (à la fin du 2e mois).	
	Poids frais (mg/culture).	Surface (cm^2/culture).
Témoins	887	1,615
1 000	950	1,770
2 000	621	1,285
3 000	500	0,965
5 000	319	0,610

Les résultats résumés dans le tableau II montrent que l'irradiation, même à 5 000 r, n'a pas supprimé totalement le pouvoir tumoral; toutefois, à partir de 3 000 r, le pourcentage de reprise des greffes a été faible et surtout il y a eu un moins grand nombre de tumeurs de grande taille et proportionnellement plus de tumeurs de taille réduite qu'avec les témoins.

TABLEAU II.

Action de l'irradiation sur le pouvoir tumoral des tissus de crown-gall de Tabac.

Doses de rayons X (r).	Nombre des tumeurs formées (sur un total de 21 greffes).	
	Tumeurs exubérantes.	Tumeurs de taille réduite.
Témoins	18	2
1 000	12	6
2 000	14	6
3 000	2	6
5 000	7	10

En conclusion, l'irradiation par les rayons X ne supprime pas le pouvoir tumoral des tissus de Crown-Gall. Le fait que les tissus irradiés à 5 000 r soient capables d'induire la formation de tumeurs mais ne puissent pas survivre *in vitro*, suggère l'existence, dans le porte-greffe, d'une ou plusieurs substances susceptibles de restaurer l'activité de leurs cellules.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) R. M. KLEIN et H. H. VOGEL, *Plant Physiol.*, 31, 1956, p. 17-22.
(2) R. JONARD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2664.
(3) PH. R. WHITE, *Cancer Res.*, 4, 1944, p. 791-794.

EMBRYOLOGIE. — *Sur l'évolution des tubercules génitaux chez l'embryon femelle de Lézard vivipare* (Lacerta vivipara *Jacquin*). Note (*) de M. **Jean-Pierre Dufaure**, présentée par M. Étienne Wolff.

Lors d'une étude générale des principales étapes de l'organogenèse sexuelle de l'embryon de Lézard vivipare (*Lacerta vivipara* Jacquin) effectuée en 1961, nous avons décrit le mode de formation, puis d'évolution du cloaque (proctodéum) et des tubercules génitaux chez ce Reptile ([1]). Il ne nous semble pas inutile de rappeler et de préciser certains points de la description que nous en donnions et avec laquelle nous présenterons une nouvelle illustration. Nous insisterons notamment sur l'évolution des tubercules génitaux de la femelle qui présente une certaine variabilité.

A partir du stade 31 ([2]), il apparaît chez tous les embryons sur la face ventrale, entre la base de la queue et les ébauches des membres postérieurs, de chaque côté du plan de symétrie bilatérale, deux renflements se succédant antéro-postérieurement. Les deux formations antérieures représentent l'ébauche de la plaque génitale qui borde antérieurement le cloaque, tandis que les postérieures sont les premières ébauches des tubercules génitaux qui deviendront les pénis des mâles (les hémi-pénis selon la nomenclature en usage) (*fig.* 1 et 2). Les ébauches antérieures fusionnent tandis que les ébauches des tubercules génitaux se développent (*fig.* 3), de même que se forment les bords latéraux et postérieurs du cloaque et qu'un processus d'invagination conduit à l'individualisation des tubercules et à la constitution du proctodéum. Une étude plus détaillée de ces processus morphogénétiques sera donnée par ailleurs ([3]). Le stade 33 (*fig.* 4) représente le stade d'indifférenciation sexuelle de l'ap-

Explication des Figures.

Fig. 1 et 2. — Région cloacale de deux embryons au stade 31; *é. t. g.*, ébauche du tubercule génital; *é. a. c.*, ébauche du bord antérieur du cloaque; *é. m. p.*, ébauche du membre postérieur.

Fig. 3. — Région cloacale d'un embryon au stade 32 montrant le rapprochement des ébauches du bord antérieur du cloaque.

Fig. 4. — Région cloacale d'un embryon au stade 33; les tubercules génitaux sont bien individualisés, les ébauches du bord antérieur du cloaque sont presque fusionnées.

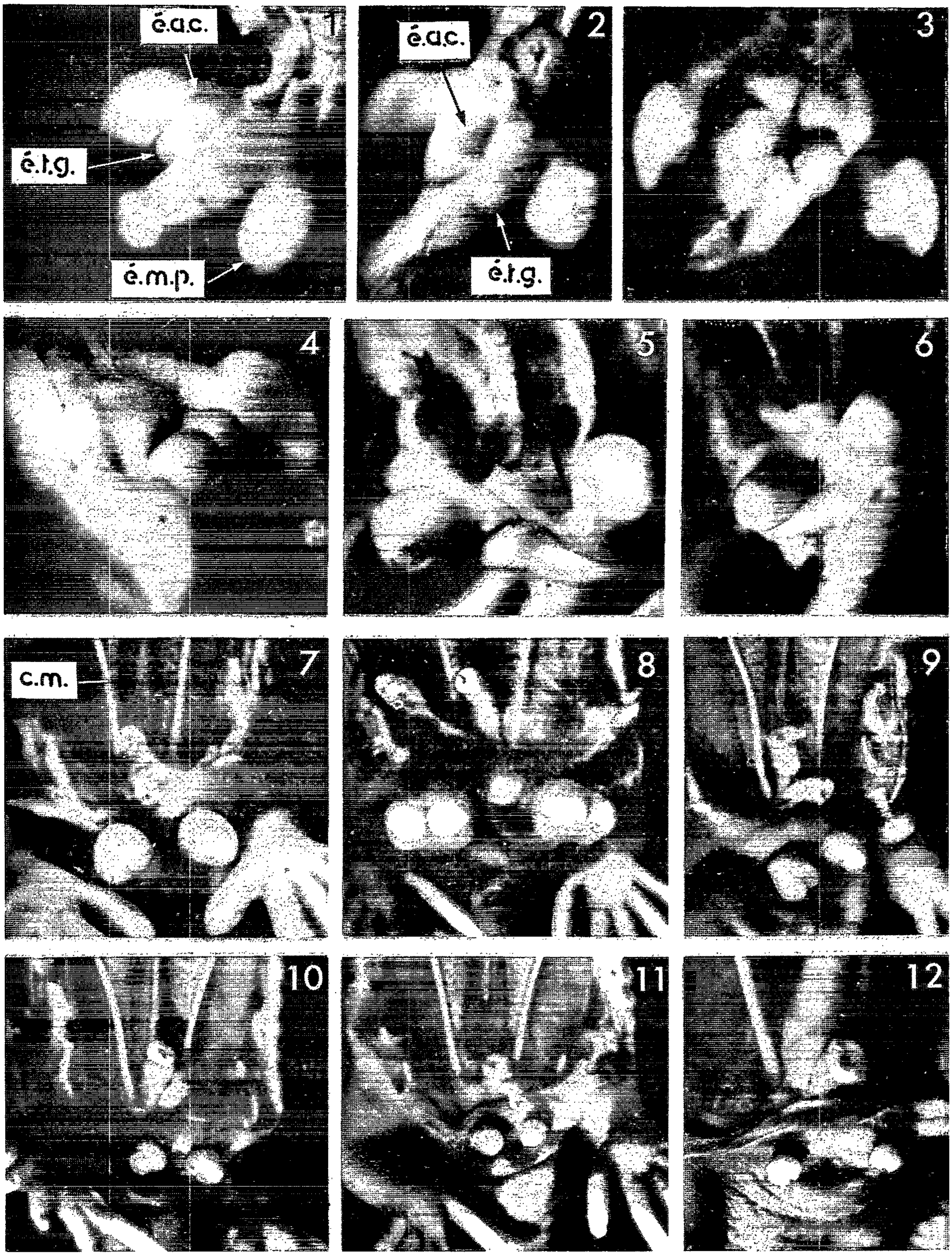
Fig. 5. — Tubercules génitaux d'un mâle au stade 35.

Fig. 6. — Tubercules génitaux d'une femelle au stade 35 provenant de la même portée que l'embryon de la figure 5. Les figures 1 à 6 sont à la même échelle (G × 28).

Fig. 7. — Tubercules bilobés chez une femelle au stade 36 provenant de la portée D 92; *c. m.*, canal de Müller (G × 22).

Fig. 8, 9, 10 et 11. — Tubercules génitaux d'embryons au stade 37 provenant de la portée D 103; la figure 8 représente un mâle, les figures 9 et 10 des femelles à tubercules bilobés, la figure 11 une femelle à tubercules unilobés (G × 16).

Fig. 12. — Tubercules génitaux bilobés chez une femelle au stade 39 provenant de la portée D 97 (G × 22).


é.a.c.
é.t.g.
é.m.p.
é.a.c.
é.t.g.
c.m.
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12

pareil génital externe, alors qu'au stade 35 un dimorphisme devient net. Chez le mâle (*fig.* 5) l'extrémité des tubercules s'élargit considérablement et commence à se diviser en deux lobes séparés sur la face postérieure de l'organe par un sillon médian qui s'approfondira pour former le sillon spermatique; chez la femelle (*fig.* 6), au contraire, les tubercules s'élargissent peu et ne présentent généralement qu'un seul lobe terminal. Dans la suite du développement les tubercules des femelles vont régresser régulièrement jusqu'à la naissance, époque à laquelle ils auront pratiquement disparu, alors que ceux des mâles vont continuer à croître et à se différencier pour constituer les pénis.

Chez la femelle, la régression des tubercules génitaux se complique parfois d'une certaine différenciation. C'est ainsi qu'à côté des individus chez lesquels les tubercules demeurent unilobés, on rencontre des femelles portant des tubercules pourvus de deux lobes terminaux comme chez les mâles. Nous avons effectué cette année l'étude systématique de ce phénomène. 136 embryons ont été examinés entre le stade 35, à partir duquel le dimorphisme sexuel est indiscutable, et le stade 40. Ces embryons sont prélevés directement dans l'utérus maternel, disséqués dans le liquide de Ringer, fixés au mélange de Bouin et étudiés à la loupe binoculaire [4]. Ce lot de 136 embryons comprenait 70 femelles, ce qui indique que le sex ratio est normal (nombre théorique : 68) et parmi ces 70 individus, 12 présentaient des tubercules bilobés. Le détail de ces observations est rapporté dans le tableau. Un premier exemple en est donné chez un embryon au stade 36 (*fig.* 7). C'est au stade 37 que le phénomène est le plus évident : nous présentons dans l'illustration deux femelles à tubercules bilobés (*fig.* 9 et 10) avec un mâle typique (*fig.* 8) et une femelle à tubercules unilobés (*fig.* 11), tous ces embryons étant sensiblement au même stade et provenant de la même portée. Un autre exemple en est donné chez un embryon fixé au stade 39 (*fig.* 12). Au stade 40 nous n'avons pas trouvé cette année de femelles présentant de tels tubercules, mais nous avions rencontré un cas l'année précédente. Des cas semblables ont été trouvés chez des embryons cultivés comme témoins sur albumine.

La forme exacte de l'organe et sa taille varient assez largement d'un individu à l'autre et ce pour un même stade de développement : les lobes peuvent être plus ou moins allongés, plus ou moins distincts l'un de l'autre, etc. Il ne se forme pas de véritable sillon spermatique analogue à celui du pénis des mâles. Dans tous les cas la taille est très inférieure à celle d'un organe mâle et montre qu'il y a eu involution par rapport au tubercule du stade indifférencié. Si l'on étudie le phénomène dans chacune des portées et aux différents stades (tableau) on constate que la proportion des femelles à tubercules bilobés est variable suivant les portées et atteint son maximum entre les stades 36 et 39. Ces points devront être discutés.

Discussion. — Si l'on tient compte de l'ensemble des individus fixés, la proportion de femelles à tubercules bilobés est relativement faible,

Numéro de la portée.	Stade.	Nombre total d'individus.	Nombre total de femelles.	Nombre de femelles à tubercules bilobés.
D 91........	35	9	6	0
D 93........	35	6	1	0
D 94........	35	7	3	0
D 92........	36	6	4	1
D 95........	36	5	3	0
D 98........	36	9	4	2
D 103.......	37	8	4	3
D 100.......	38	8	4	1
D 102.......	38	3	1	1
D 97........	39	8	4	2
D 107.......	39	8	5	0
D 110.......	39	6	3	0
D 105.......	39-40	11	5	0
D 108.......	39-40	7	4	1
D 111.......	39-40	6	4	1
D 104.......	40	8	4	0
D 106.......	40	8	4	0
D 109.......	40	8	3	0
D 112.......	40	5	4	0
		136	70	12

environ 1/7e, mais si nous considérons seulement les individus fixés entre les stades 36 et 39 nous avons pour 61 échantillons 32 femelles et parmi celles-ci 10 à tubercules bilobés, soit sensiblement 1/3. Il faut dire que c'est à ces stades que le phénomène est le plus marqué donc le plus facilement décelable. Les nombres que nous avançons sont évidemment trop faibles pour pouvoir tirer une conclusion tant sur la fréquence globale du phénomène que sur sa fréquence en fonction des stades et en fonction des portées. De nouvelles recherches s'imposent donc, d'autant plus que le phénomène nous a paru particulièrement marqué cette année. Il n'en subsiste pas moins, et les observations des années précédentes semblent le confirmer, que dans la majorité des cas les tubercules évoluent suivant le type général décrit plus haut (tubercule unilobé).

Que signifie chez la femelle cette différenciation de l'extrémité des tubercules en deux lobes? Il nous semble *a priori* qu'il pourrait s'agir là d'une esquisse d'évolution dans le sens mâle. Cependant seule une expérimentation précise portant sur le déterminisme hormonal de la morphogenèse des organes génitaux externes nous permettra d'apporter une conclusion définitive. Il ne faut pas oublier, comme nous l'avons déjà fait remarquer ([1]), que la différenciation sexuelle des femelles est plus « hésitante » que celle des mâles et peut-être en aurions-nous ici une preuve supplémentaire. Il subsiste en effet dans l'ovaire, au moins jusqu'à la naissance, un massif médullaire indifférencié; nous avons même trouvé un cas dans lequel ce massif était organisé en cordons, suggérant

une certaine évolution dans le sens mâle. Nous recherchons actuellement de façon systématique s'il existe une relation entre l'état du massif médullaire et celui des tubercules génitaux.

Conclusion. — Il existe incontestablement deux types d'évolution des tubercules génitaux chez l'embryon femelle de Lézard vivipare : ceux-ci peuvent rester unilobés pendant leur involution ou au contraire deux lobes terminaux peuvent se différencier comme chez le mâle. Ce deuxième type qui a peut-être la signification d'une phase androïde passagère, présente un caractère variable suivant les individus et intéresse très probablement moins de 50 % des femelles.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) J.-P. DUFAURE, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 50, 1961, p. 69.

(2) Les stades correspondent à ceux de la table de développement de cette espèce (J.-P. DUFAURE et J. HUBERT, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 50, 1961, p. 309).

(3) Ce mode de formation peut être considéré comme général chez les Reptiles ou tout au moins chez les Lacertiliens; il a en effet été retrouvé par A. Raynaud (*Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1966) chez *Anguis fragilis* et *Lacerta viridis*.

(4) L'étude de ces formations à partir du stade 39 est rendue très délicate par le fait qu'elles sont de petite taille (de 1/10 à 3/10 de millimètre); au stade 40 elles sont même recouvertes par les lèvres cloacales. D'autre part, observés sous un certain angle, certains tubercules génitaux peuvent paraître bilobés. Aussi dans tous les cas douteux, après dissection du cloaque, les tubercules ont été détachés, orientés convenablement, observés sur fond noir et dessinés à la chambre claire. Il faut néanmoins être très prudent dans l'interprétation de ces observations.

(Laboratoire de Biologie animale de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Analyse du sommeil profond chez le Rat.* Note (*) de MM. **André Soulairac, Claude Gottesmann** et **Marie-Joseph Thangapregassam**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Par la technique des électrodes implantées, on met en évidence au cours du sommeil profond du Rat, au niveau de certaines structures nerveuses, des signes d'activation qui ressemblent à ceux qu'on observe chez d'autres espèces au cours du sommeil dit « paradoxal ». L'hypothèse d'un état onirique est avancée : la profondeur du sommeil étant confirmée par l'électromyographie et la stimulation de la formation réticulaire.

De nombreux auteurs [(1) à (9)] ont étudié comparativement les phases du sommeil normal, classique, et du sommeil profond; jusqu'alors aucune étude expérimentale n'avait précisé, en détail, les caractéristiques de ce sommeil chez le Rat.

A. Chez cet animal, nous avons pu constater que la phase normale du sommeil se caractérise :

1° sur le plan du comportement par une attitude détendue, l'animal étant soit accroupi dans la position du sphinx, la tête reposant sur les pattes antérieures, soit couché sur le côté, la tête reposant sur le sol à la hauteur des pattes postérieures;

2° sur le plan électrophysiologique par :

— le tracé cortical, désormais classique, constitué par des ondes désorganisées d'amplitude élevée et de faible fréquence, parsemées de fuseaux;

— une activité d'amplitude élevée et de faible fréquence, sans organisation particulière, au niveau de l'hippocampe dorsal et de la formation réticulaire mésencéphalique;

— l'électromyographie qui indique une diminution notable de l'activité musculaire de la nuque, par rapport à l'état de veille, sans qu'il y ait pour autant une disparition du tonus de base;

— l'enregistrement de la respiration mettant en évidence une régularisation et un ralentissement de son rythme.

B. Lorsque le sommeil classique évolue vers le sommeil profond, on remarque l'apparition de certains critères dont la réunion constitue un syndrome caractéristique :

1° sur le plan du comportement, même état que dans la phase précédente, si ce n'est l'apparition de mouvements cloniques passagers au niveau des membres et de la tête, ainsi que de quelques trémulations au niveau des vibrisses;

2° sur le plan électrophysiologique :

— l'enregistrement des ondes corticales, au niveau des dérivations fronto-frontales et pariéto-pariétales, montre un tracé presque identique à celui de l'animal vigile;

— au niveau de la formation réticulaire, le tracé du sommeil classique est remplacé par des ondes manifestant l'ébauche d'une synchronisation;

— dans l'hippocampe dorsal, une haute synchronisation permanente remplace la désorganisation primitive et se renforce au cours des mouvements des globes oculaires;

— l'électro-oculogramme met en évidence la présence transitoire de mouvements oculaires d'amplitude variable, sans périodicité évidente;

— l'électromyographie de la nuque apporte un argument supplémentaire par l'apparition d'un silence musculaire total, vraisemblablement témoin d'une hypotonie complète;

— le rythme respiratoire perd sa régularité et l'on observe, parmi des mouvements réguliers, des aspects analogues à ceux qu'on constate lors du comportement d'exploration olfactive de l'animal éveillé.

— On ne constate pas de modification importante du rythme cardiaque.

Au cours de cette phase particulière du sommeil, nous avons pu constater que l'éveil de l'animal, par stimulation directe de la formation réticulaire mésencéphalique, nécessite des voltages beaucoup plus élevés que lors du sommeil classique; cela confirme bien qu'il s'agit d'une phase de sommeil profond, et un certain nombre de signes (mouvements des globes oculaires, clonies musculaires variées, mimiques rhinencéphaliques) évoquent un état très proche de ce qui a été décrit comme pouvant éventuellement être une phase onirique, chez d'autres espèces ([3]).

Conclusions. — L'enregistrement polygraphique de différentes structures nerveuses et musculaires, ainsi que l'observation du comportement, permettent de mettre en évidence chez le Rat, une phase de sommeil profond se caractérisant essentiellement par une réactivation de certaines structures nerveuses, tandis qu'apparaît une hypotonie musculaire totale. L'opposition entre ces deux états de sommeil n'est pas sans rappeler des divergences énoncées à propos des deux systèmes de vigilance ([10]). Il serait intéressant de vérifier s'il existe une interférence des deux niveaux de vigilance au cours des deux stades du sommeil étudiés, et d'envisager une relation possible entre une réactivation du niveau de vigilance cholinergique dans la phase du sommeil profond, hypothèse qui aurait son importance dans l'éventuelle confirmation d'une phase onirique.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) O. Benoit et V. Bloch, *J. Physiologie*, (Paris), 52, 1960, p. 17-18.
(2) J. Cadilhac, Th. Passouant-Fontaine, *Rev. Neurologique*, 105, 1961, p. 171.
(3) W. Dement, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, 10, 1958, p. 291-296.
(4) J. Faure, Cl. Bensch et D. Vincent, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 70.
(5) M. Jouvet, *Arch. Ital. Biologie*, 100, 1962, p. 125-206.
(6) F. Michel, M. Klein, D. Jouvet et J. V. Valatx., *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 2389.
(7) W. Ross Adey, T. Kado, et J. M. Rhodes, *Science*, 1963, p. 3584.
(8) Y. Ruckebusch, *Arch. Ital. Biologie*, 101, 1963, p. 111-132.
(9) C. H. Sawyer et M. K. Kawakami, *Endocrinology*, 65, 1959, p. 622-629.
(10) A. Soulairac, *J. Physiologie* (Paris), 50, 1958, p. 663-783.

(*Laboratoire de Psychophysiologie, Faculté des Sciences de Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude des facteurs qui conditionnent la structure de l'ovaire greffé chez la Souris mâle castrée. Action de la prolactine.* Note (*) de M. **Jean Desclin Jr.**, présentée par M. Robert Courrier.

La greffe d'une hypophyse supplémentaire ou l'administration de prolactine provoque l'apparition de corps jaunes dans les ovaires greffés chez des souris mâles castrées. On peut en conclure que l'absence habituelle de corps jaunes dans les greffons ovariens chez la Souris mâle résulte plus d'une déficience de la libération hypophysaire de prolactine que d'une insuffisance d'hormone de lutéinisation.

Chez la Souris et le Rat, l'ovaire greffé chez un mâle castré ne contient jamais de corps jaune, bien qu'il montre des follicules à tous les stades de développement. Un tel greffon ovarien soumet son porteur à l'action continue des œstrogènes. On a comparé cette situation obtenue expérimentalement chez le mâle avec l'œstrus permanent observé chez la femelle soit spontanément, soit à la suite de lésions électrolytiques de l'hypothalamus, ou encore après injection de stéroïdes sexuels dans les jours qui suivent immédiatement la naissance. Takewaki [(1), (2)] a donné d'excellentes revues de l'ensemble des recherches dans ce domaine.

Chez la femelle en œstrus permanent comme chez le castrat porteur d'un greffon ovarien, l'absence de corps jaunes a été expliquée par une déficience de la décharge périodique du LH hypophysaire, et par l'absence consécutive d'ovulation.

Il existe cependant des travaux qui semblent prouver que l'hypophyse du mâle sécrète plus de gonadotrophines que celle de la femelle (3). Peut-on dès lors affirmer avec certitude que l'absence de corps jaunes dans l'ovaire greffé chez le mâle castré résulte d'un insuffisance d'hormone de lutéinisation ?

Chez la Souris, la présence de corps jaunes dans l'ovaire dépend de plusieurs facteurs : l'ovulation doit avoir lieu, ce qui requiert la décharge de LH par l'hypophyse; mais pour pouvoir persister une fois le corps jaune formé, il doit être soumis à l'action de la prolactine. Certains auteurs (4) pensent même que la prolactine est sécrétée périodiquement pendant le cycle œstral chez la Souris, alors que les corps jaunes ne semblent pas actifs. Enfin, pour que les corps jaunes se maintiennent, le taux de gonadotrophines hypophysaires circulant ne doit pas être trop élevé, car ces hormones sont lutéolytiques (5).

Pour déterminer les causes de l'absence de corps jaunes dans l'ovaire greffé chez la Souris mâle castrée, nous avons étudié l'action de la prolactine sur la structure de ces greffons.

Soixante souris mâles adultes de race pure C 57 BL ont été castrées et ont reçu, provenant de souris donneuses immatures, une isogreffe

d'ovaire sous la capsule du rein. Vingt souris opérées reçurent, en même temps que l'ovaire, une isogreffe d'hypophyse placée au contact du greffon ovarien; cette opération assure une abondante sécrétion de prolactine ([6]); 20 autres souris opérées reçurent, 30 jours après la greffe d'ovaire, des injections quotidiennes de 20 U. I. de prolactine ([7]) pendant 30 jours. Les 20 souris opérées restantes servirent comme témoins. Tous les animaux ont été sacrifiés 61 jours après l'opération, et les ovaires ont été étudiés sur coupes histologiques sériées. L'histologie des glandes mammaires a permis d'apprécier l'action de la prolactine injectée ou sécrétée par les greffons hypophysaires.

Chez les castrats témoins, les greffons ovariens ne contiennent jamais de corps jaune. Par contre, tous les animaux porteurs d'un greffon hypophysaire, et 17 des 20 animaux traités par la prolactine possédaient un greffon ovarien nettement lutéinisé. Les corps jaunes observés étaient composés de grandes cellules à cytoplasme dense, à grand noyau rond, et présentaient l'aspect caractéristique d'un tissu lutéinique actif. Chez ces souris, les glandes mammaires étaient bien développées et contenaient du lait.

Ainsi, la prolactine, hormone lutéotrophique mais ne déclenchant pas l'ovulation, a révélé la présence de corps jaunes dans l'ovaire greffé chez le castrat mâle. Ces corps jaunes n'ont pu se former que sous l'action du LH provenant de l'hypophyse *in situ*, et cette sécrétion de LH doit donc être suffisante pour entraîner la lutéinisation. Pourquoi celle-ci n'est-elle pas visible habituellement ? Il est probable qu'une sécrétion continue de gonadotrophines hypophysaires, telle qu'elle se produit chez le mâle n'est pas compatible avec une décharge de prolactine ([8]). Les corps jaunes qui pourraient se former dans ces conditions ne seraient pas maintenus et, seraient-ils amorcés, ils seraient aussitôt détruits par la libération constante des gonadotrophines hypophysaires. Rappelons ici les observations récentes ([9]) sur le Rat mâle castré où des greffes ovariennes lutéinisées ont été obtenues. La lutéinisation ne survenait que dans les cas où les glandes mammaires contenaient du lait, et où l'hypophyse montrait une hyperplasie d'éléments acidophiles correspondant vraisemblablement aux cellules à prolactine. Des observations plus récentes encore ([10]) entreprises sur le Rat, semblent contredire les résultats que nous avons obtenus chez la Souris. Dans ces expériences la greffe d'hypophyse n'a pas entrainé l'apparition de corps jaunes dans les greffons ovariens. Mais il ne s'agit là probablement que de différences tenant aux espèces animales étudiées.

De nos résultats nous pouvons donc conclure que l'absence de corps jaunes dans l'ovaire greffé chez la Souris mâle castrée résulte plus d'une déficience en prolactine que d'une insuffisance de la sécrétion hypophysaire d'hormone de lutéinisation.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) K. TAKEWAKI, *Experientia*, 18, 1962, p. 1.
(2) K. TAKEWAKI, *Gen. Comp. Endocrin.*, Suppl. 1, 1962, p. 309.
(3) T. MIYAKE, *Endocrinology*, 69, 1961, p. 547.
(4) W. D. WHITE et H. C. BROWNING, *Tex. Rep. Biol. Med.*, 20, 1962, p. 484.
(5) C. A. BUNDE et R. O. GREEP, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 35, 1936, p. 235.
(6) O. MUHLBOCK et M. BOOT, *Cancer Res.*, 19, 1959, p. 402.
(7) La prolactine a été fournie par le National Institute of Health, Bethesda, U. S. A.
(8) I. ROTHCHILD, *Endocrinology*, 67, 1960, p. 9.
(9) T. L. DAO et M. J. GREINER, *J. Nat. Cancer Inst.*, 27, 1961, p. 333.
(10) G. H. ZEILMAKER, *Acta Endocrin.*, 43, 1963, p. 246.

(*Laboratoire d'Histologie,*
Faculté de Médecine de l'Université libre, Bruxelles.)

NUTRITION. — *Besoin en lysine du Rat en croissance : principe d'une méthodologie et résultats expérimentaux.* Note (*) de MM. **Alain Rerat** et **Yves Henry** ([1]), présentée par M. Maurice Lemoigne.

Des quantités croissantes de L-lysine sont ajoutées à des régimes contenant des proportions variables de protéines de tournesol. Le taux optimal de lysine croît avec celui des matières azotées jusqu'à une valeur de 0,8 % pour un régime renfermant 16 % de protéines. Exprimé en pourcentage des matières azotées, le besoin en lysine (Y) décroît linéairement lorsque le taux de protéines (X) augmente, suivant la relation

$$Y = 8,15 - 0,187\,X.$$

La lysine est l'acide aminé le plus important pour la croissance, le besoin du jeune étant relativement plus élevé que celui de l'adulte. Diverses études ont été poursuivies pour en déterminer la grandeur chez le Rat. Parmi ces études, les unes faisaient appel à des régimes synthétiques renfermant un mélange d'acides aminés purs ([2]), ce qui nécessite un apport énergétique très supérieur; d'autres utilisaient des rations semi-synthétiques constituées d'une protéine naturelle déséquilibrée en la plupart des aminoacides indispensables ([3]), ou introduits à faible taux dans le régime ([4]), le complément des aminoacides étant apporté sous forme libre afin de rétablir l'équilibre par rapport au besoin ou vis-à-vis d'une protéine de référence. Au cours de ces études, le seul critère envisagé était la vitesse de croissance.

Le principe de la méthode que nous avons utilisée est d'employer des régimes contenant une protéine naturelle de bonne qualité, hors un déficit partiel en lysine, afin de préciser les quantités optimales d'extra-lysine à ajouter en fonction du taux protéique des rations; les critères retenus sont la vitesse de croissance, la rétention azotée et la composition corporelle. La farine délipidée de tournesol convient parfaitement à une telle expérimentation : l'échantillon utilisé renferme 48,5 % de protides totaux ($N \times 6,25$) et les quantités suivantes des aminoacides indispensables, en grammes pour 16 g d'azote : arginine, 8,75; histidine, 2,5; isoleucine, 4,7; leucine, 6,4; lysine, 3,65; méthionine, 1,9; cystine, 1,8; phénylalanine, 4,9; tyrosine, 2,9; thréonine, 3,7; valine, 3,7 ([5]). Le calcul du pourcentage de déficit des différents aminoacides par rapport à ceux contenus dans les protéines d'œuf, selon la méthode de Mitchell et Block ([6]), montre que la lysine constitue le facteur limitant primaire. En dépit d'un déficit relativement élevé en cet aminoacide, les protéines de tournesol présentent une efficacité biologique élevée ([8]).

Conditions expérimentales et régimes. — Soixante-douze rats mâles de souche Wistar CF, pesant 50-55 g, sont répartis en six blocs homogènes de 12 animaux d'après le poids initial et final relevé au cours d'une période préexpérimentale de sept jours ([7]). A l'intérieur de chaque bloc,

les animaux sont affectés au hasard à 12 traitements, distribués suivant un schéma factoriel 3×4 : trois taux de protéines de tournesol (8, 12 et 16 %), inférieurs au taux correspondant à une croissance maximale et quatre taux de L-lysine supplémentaire (0; 1,5; 3 et 4,5 % des protéines). Les régimes renferment, en outre, 8 % d'huile d'arachide, 3 % de mélange minéral et 2 % de mélange vitaminique dont la composition a été rapportée par ailleurs ([7]), de la mousse de cellulose pour obtenir un taux constant de cellulose (3,2 %) et de l'amidon de maïs en proportions variables. L'addition d'acides aminés libres est maintenue constante grâce à un apport variable de glycocolle.

Les animaux sont nourris *ad libitum* pendant 56 jours après lesquels ils sont sacrifiés et la rétention azotée est déterminée d'après les résultats de composition corporelle ([7]).

Résultats et discussion. — Les résultats de l'expérience sont rapportés dans le tableau I.

L'apport de quantités croissantes de lysine entraîne, aux trois niveaux azotés considérés, une amélioration significative de la croissance, de l'utilisation de la nourriture (I. C.) et de l'efficacité azotée (C. E. P., C. U. P.). Notons que, pour la plupart des critères, la réponse présente une allure parabolique en fonction du taux de lysine; au taux supérieur (4,5), il se produit même une dépression de la croissance et de la rétention azotée dans le cas des régimes renfermant 8 et 12 % de matières azotées. En ce qui concerne la composition corporelle, la tenseur en protéines de la carcasse croît linéairement avec le taux azoté; elle est également plus élevée lorsque la lysine est introduite dans le régime. Par contre, la teneur en lipides n'est pas significativement différente d'un lot à l'autre, malgré des écarts importants dans le poids final.

De plus, l'analyse statistique des résultats fait ressortir une interaction significative entre le taux de lysine et le taux de protides totaux pour tous les critères d'efficacité (I. C., C. E. P., C. U. P.). Il apparaît donc que le taux optimal de supplémentation, exprimé en pourcentage des protéines, varie avec le taux de ces dernières. Plus précisément, la comparaison des moyennes adjacentes avec la plus petite différence significative, calculée pour chacun des trois taux azotés (tableau I) montre que la vitesse de croissance et la rétention azotée ne sont plus améliorées d'une manière significative lorsque le taux de supplémentation dépasse 3 % pour 8 % de protéines ou 1,5 % pour 12 et 16 % de protéines. Compte tenu de l'apport des protéines de tournesol, les taux optimaux de lysine dans le régime pour 8, 12 et 16 % de matières azotées sont respectivement 0,53; 0,62 et 0,82 %. Si l'on exprime le besoin en pourcentage des matières azotées, on obtient une fonction décroissante qui peut être représentée par la relation linéaire

$$Y = 8,15 - 0,187\,X,$$

TABLEAU I. — *Résultats généraux après 56 jours.*

Protéines (%)	8.				12.				16.			
L-lysine (% protéines)	0.	1,5.	3.	4,5.	0.	1,5.	3.	4,5.	0.	1,5.	3.	4,5.
Poids initial. (g)	53,3	55,1	55,1	50,9	54,4	54,4	53,3	53,9	53,6	54,3	54,6	54,8
Poids final (g)	159,3	197,7	219,9	211,2	254,1	299,6	307,3	289,4	281,2	311,3	315,1	344,1
Gain moyen par jour (g)	1,89	2,54	2,94	2,86	3,57	4,38	4,53	4,20	4,06	4,59	4,65	5,17
Mat. sèche ingérée par jour (g)	12,95	14,48	15,33	14,85	16,01	16,28	16,29	15,35	15,76	16,27	15,85	17,26
N ingéré (mg/jour)	197,1	223,0	241,6	233,9	366,6	373,0	373,4	341,1	465,5	488,2	477,7	512,3
Indice de consommation (I. C.)	6,95	5,76	5,22	5,23	4,50	3,74	3,60	3,68	3,91	3,55	3,41	3,35
Coefficient d'efficacité protidique (C. E. P.)	1,52	1,81	1,95	1,95	1,56	1,87	1,95	1,96	1,39	1,50	1,55	1,61
N retenu (mg/jour)	54,1	75,5	87,5	82,5	104,5	136,1	139,1	128,0	117,9	142,7	150,5	162,3
Coefficient d'utilisation pratique de l'azote (C. U. P.)	27,43	33,81	36,49	35,27	28,50	36,50	37,45	37,47	26,92	29,36	31,46	31,68
Composition corporelle (%).												
Eau	64,20	64,99	63,32	62,38	62,70	62,16	62,93	62,17	63,79	62,93	64,61	62,99
Cendres	3,50	3,25	3,18	3,08	3,08	2,96	2,89	2,94	2,92	2,88	2,92	2,85
Protéines	17,88	18,45	18,43	18,03	18,27	19,26	19,03	18,87	19,09	19,23	19,83	19,40
Lipides	14,32	13,31	15,07	16,51	15,95	15,62	15,15	16,02	14,20	14,96	12,64	14,76
Plus petite différence significative (seuil 0,05).												
Gain moyen par jour (g)	0,40				0,65				0,58			
N retenu (mg/jour)	9,5				17,3				18,2			
C. U. P.	3,10				2,07				2,19			

Y étant le besoin en lysine (% de protéines) et X le taux de matières azotées dans le régime.

Les valeurs ainsi trouvées sont comparables à celles obtenues par Bressani et Mertz ([3]) pour la même souche de rat à partir du gluten de maïs. Par ailleurs, de la comparaison des présents résultats avec ceux d'une expérience antérieure ([9]), il ressort que l'addition de 1,5 % de lysine à un régime contenant 16 % de protéines de tournesol permet d'obtenir des performances de croissance analogues à celles provoquées par l'ingestion d'un régime à 20 % de protéines de tournesol fournissant un apport total de lysine comparable (0,75 %).

En bref, l'addition de diverses quantités de lysine synthétique à des régimes contenant des taux variables de protéines de tournesol a permis de préciser le niveau du besoin en lysine chez le Rat en croissance et son évolution en fonction du taux azoté.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle Yvonne Daniel et M. G. Rouzet.

([2]) W. C. Rose, L. C. Smith, M. Womack et M. Shane, *J. Biol. Chem.*, 189, 1949, p. 307.

([3]) R. Bressani et E. T. Mertz, *J. Nutr.*, 65, 1958, p. 481-491.

([4]) P. B. R. Rao, V. C. Metta et B. C. Johnson, *J. Nutr.*, 69, 1959, p. 387-391.

([5]) G. Fauconneau et R. Pion, données non publiées.

([6]) H. H. Mitchell et R. J. Block, *J. Biol. Chem.*, 163, 1946, p. 599.

([7]) Y. Henry et A. Rerat, *Ann. Biol. anim. Biochim. Biophys.*, 3, 1963, p. 103-117.

([8]) Y. Henry et A. Rerat, *Journées d'information technique sur les oléagineux des climats tempérés*, C.E.T.I.O.M., Paris, 1961, p. 69-85.

([9]) A. Rerat et Y. Henry, données non publiées.

(Station de Recherches sur l'élevage des porcs, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas.)

BIOLOGIE. — *Les échanges sociaux du « deuxième degré » chez* Formica polyctena. Note (*) de MM. **Rémy Chauvin** et **Jacques Lecomte**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

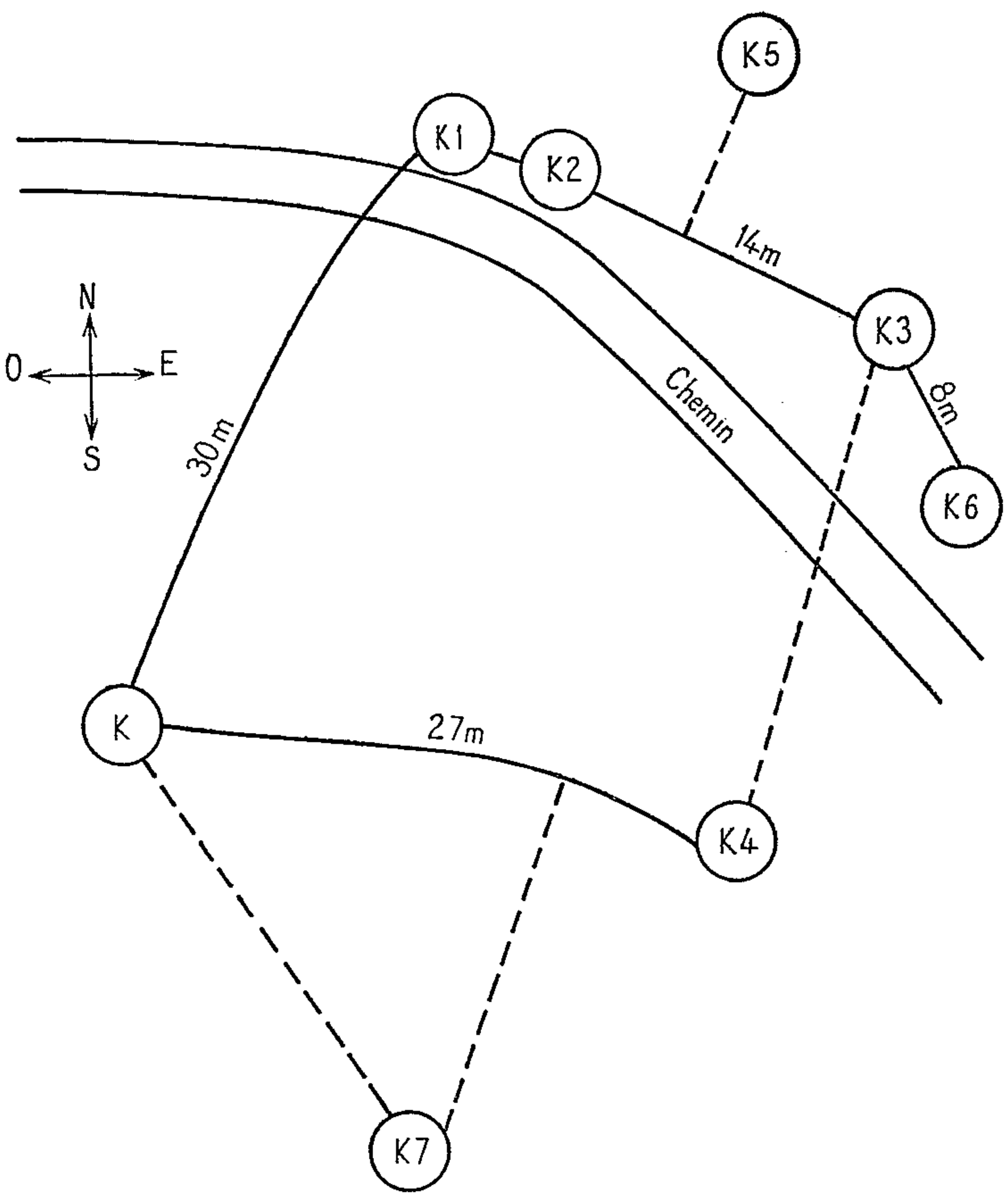
On n'ignore pas l'intensité des échanges de substances, nutritives et autres, chez les Insectes sociaux. Ils ont déjà été étudiés à l'aide des radio-isotopes chez les Abeilles, les Termites et les Guêpes, et chez les Fourmis par l'École de Gösswald. Mais il s'agit toujours d'échanges à l'intérieur d'une colonie. Or, certaines espèces de Fourmis et spécialement *F. polyctena* édifient très souvent, à partir d'une colonie initiale, un certain nombre de fourmilières filles, reliées à la mère par des pistes très fréquentées, le long desquelles les ouvrières transportent des proies, du couvain ou des reines (cette espèce est polygyne). Il est probable qu'elles transportent aussi des matières sucrées, à voir l'abdomen distendu de certaines ouvrières.

Ces *échanges du second degré* sont assez énigmatiques, puisque chaque colonie fille dispose de son propre réseau d'approvisionnement indépendant du reste de la fédération. Nous ne savons jusqu'à présent à quel déterminisme ils obéissent et nous ne disposons même pas de mesures de leur intensité et de leurs variations. A la suite de nos recherches sur les échanges de matières sucrées entre les fourmilières de *F. polyctena* et *F. rufa* (Chauvin, Courtois et Lecomte [(1), (2)]), nous avons voulu étudier les échanges de glucides entre les différentes colonies d'une « fédération » de *polyctena*.

La fédération dont il s'agit occupe un bois près d'Épernon (Eure-et-Loir) dont la population en Fourmis rousses a été étudiée depuis six ans par l'un de nous [Chauvin (3)]. La colonie mère de *polyctena* a commencé à se scinder en 1962 en fondant deux colonies filles (désignées sur la carte par K_1 et K_2); elle en a fondé cinq autres en mai-juin 1963. Nous avons procédé à divers marquages à l'aide de ^{198}Au mélangé à un demi-litre de sirop de sucre à 30 % versé sur la fourmilière (4). K_1 a été marqué le 21 mai 1963; K_4 le 21 août; K_3 le 2 octobre. Il nous est malheureusement impossible d'effectuer des expériences plus rapprochées à cause de la période de ^{198}Au. Un délai d'un mois est nécessaire pour ramener aux environs du bruit de fond la radioactivité du nid étudié. Les mesures étaient effectuées au scintillomètre, en principe toutes les heures.

Résultats. — Un fait nous a particulièrement surpris : *le sucre ingéré par une colonie n'est pas également distribué aux autres colonies auxquelles elle est reliée.* On le voit spécialement à partir du 3 juillet. K, qui était marquée ce jour-là n'a pratiquement échangé d'isotope qu'avec K_4 et fort peu avec K_1. Pourtant, les distances qui la séparent de K_1 et K_4 sont égales, à peu de choses près, et la piste de K à K_1 est aussi bien garnie d'ouvrières que de K à K_4. De même, le 31 août (marquage de K_4),

les échanges ne se font que de K_4 à K_1 et bien peu avec K_7 et K_3. Le 2 octobre, K_3 qui est marquée échange au début beaucoup plus rapidement avec K_6 qu'avec K_2 et il est vrai que 8 m seulement la séparent de la première, contre 14 m de la seconde. Mais, au bout de quelques heures, les échanges s'accélèrent avec K_2 qui rattrape et dépasse de beaucoup K_6 (le lendemain du marquage surtout).



A l'intérieur de la fédération des sept fourmilières, on peut distinguer trois systèmes subordonnés : *a.* un sous-système formé de K et K_1, entre lesquelles les échanges sont extrêmement actifs; *b.* un sous-système formé de K_1, K_2, K_3 et K_6; *c.* des colonies qui ne participent que peu aux échanges comme K_7 ou pas du tout comme K_5. Les sous-systèmes *a* et *b* ne sont pas isolés l'un de l'autre. Le sous-système *a* est relié à *b* par K_1 d'une part, K_3 et K_6 de l'autre.

L'échange de glucides est assez limité, comme le montre la faible proportion globale de l'isotope transmis par rapport à ce qui reste dans la colonie marquée. Nous ne savons encore si l'échange de matières protidiques est plus ou moins intense.

Notre technique ne nous permet malheureusement pas de distinguer les colonies plutôt « donneuses » des colonies plutôt « receveuses ». En comparant les résultats du 3 juillet et du 21 août (séparés évidemment par un

trop long laps de temps, au cours duquel bien des phénomènes ont pu se modifier), nous pouvons émettre l'hypothèse que K_1 est plus donneuse que receveuse et que c'est l'inverse pour K. En effet, l'isotope transmis de K à K_1 n'est qu'en quantité limitée et n'augmente plus au bout de 6 h; dans l'autre sens, le 21 août, K_1 transmet plus vite et beaucoup plus à K et il n'y a point de plafond au bout de plusieurs heures; au contraire, la pente de la courbe qui exprime le transfert d'isotope tend à s'accentuer.

Signalons enfin que les phénomènes ne sont sûrement pas comparables après un trop long laps de temps, car l'activité sur les pistes se modifie au cours de l'année; en octobre, par exemple, la piste K_1-K_3 est toujours très active, alors que K-K_1 est presque désert. On ne peut cependant tracer un parallèle entre les transferts d'isotopes et l'activité sur les pistes : car le 31 août des échanges assez faibles, mais nets, ont pu être observés entre K_1 et K_3; or, il nous a été impossible de trouver une piste nette allant de l'une à l'autre; tout au plus quelques Fourmis isolées semblaient-elles effectuer le trajet. Les mesures au compteur Édith [Chauvin, Courtois et Lecomte ([2])] nous montrent que la « charge » individuelle en isotopes des ouvrières peut varier énormément; ce facteur nous interdit les comparaisons trop poussées entre le taux de transfert de l'isotope et l'activité brute sur les pistes ([4]).

(*) Séance du 28 octobre 1963.

([1]) R. CHAUVIN, G. COURTOIS et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4060.

([2]) R. CHAUVIN, G. COURTOIS et J. LECOMTE, *Insectes sociaux*, 8, 1961, p. 99-107.

([3]) R. CHAUVIN, *Insectes sociaux*, 7, 1960, p. 201-205.

([4]) Des détails plus circonstanciés seront donnés ultérieurement (*Insectes sociaux*, 1964).

(*Station de Recherches sur l'Abeille et les Insectes sociaux, I. N. R. A., Bures-sur-Yvettes, Seine-et-Oise.*)

GÉNÉTIQUE. — *Génétique du phénotype* « ornatum *réduit* » *chez l'Isopode Flabellifère* Sphæroma serratum (*F.*). Note (*) de M. **Charles Bocquet**, présentée par M. Louis Fage.

Le gène responsable du phénotype « *ornatum* réduit », par inhibition de la pigmentogenèse normale des *ornatum*, est dominant sur les autres gènes *ornatum*, auxquels il est lié et dont il est peut-être allèle.

Un nouveau phénotype, « *ornatum* réduit », représentant une variante remarquable du phénotype *ornatum* de *S. serratum*, a été décrit récemment [1]. Découvert en 1956 à Nacqueville, ce phénotype n'a été retrouvé jusqu'ici qu'en quelques stations, toutes situées sur la côte septentrionale du Cotentin, où il coexiste avec des « *ornatum* typiques » et des « *ornatum* noirs ». Les « *ornatum* réduits » restent toujours très peu fréquents dans les populations naturelles. Leur étude génétique confirme leur appartenance au complexe des phénotypes *ornatum*; entreprise dès 1957, elle n'a abouti qu'en 1962, après de nombreux échecs dus essentiellement aux difficultés qu'on rencontre à obtenir, dans les élevages poursuivis au laboratoire, des mâles fonctionnels, pourvus de sabre copulateur à leurs pléopodes II.

Je résumerai ci-dessous les principaux résultats qui établissent, d'une part, la dominance d'un gène autosomique O_R, qui, dans l'hypothèse la plus simple, peut être considérée comme déterminant le phénotype « *ornatum* réduit », sur les gènes *discretum* D, *lunulatum* L, *ornatum* typique O_T ou *ornatum* noir O_N [2], et, d'autre part, la liaison ou peut-être l'allélisme des gènes O_R, O_T et O_N.

La dominance du gène O_R sur le gène D et sur son allèle d qui, à l'état homozygote, permet la réalisation du phénotype *albicans*, se déduit immédiatement des résultats de trois croisements réussis entre femelles *albicans* et mâles « *ornatum* réduits » et de quatre croisements réalisés entre femelles *discretum* et mâles « *ornatum* réduits »; les premiers ont donné 62 « *ornatum* réduits » pour 72 uniformes (*albicans* + *discretum*), l'ensemble des seconds 69 « *ornatum* réduits » pour 81 uniformes. Cinq femelles de phénotype « *ornatum* réduit », récoltées ovigères, ont également produit des « *ornatum* réduits » et des uniformes, en proportions statistiquement égales (108 « *ornatum* réduits » pour 117 uniformes).

La dominance du gène O_R sur le gène L est prouvée par la descendance d'une femelle « *ornatum* réduit », fécondée par un mâle *lunulatum* hétérozygote, qui comprenait 31 « *ornatum* réduits », 20 *lunulatum* et 16 uniformes, soit, statisquement, 1/2 d' « *ornatum* réduits », 1/4 de *lunulatum*, 1/4 d'uniformes. D'autre part, une femelle réalisant parfaitement le phénotype « *ornatum* réduit », récoltée sub-ovigère et croisée au laboratoire

avec un mâle *albicans*, a donné 28 « *ornatum* réduits » et 26 *lunulatum*, soit des « *ornatum* réduits » et des *lunulatum* en proportion 1 : 1.

Tous les croisements réussis entre « *ornatum* réduits » (dont aucun individu homozygote n'a été observé) et *ornatum* structuralement normaux (qu'il s'agisse d' « *ornatum* typiques », à plages colorées brun rouge ou d' « *ornatum* noirs », à plages colorées noires) ont produit des descendances comprenant pour moitié des « *ornatum* réduits », les « *ornatum* typiques » ou « noirs » et les uniformes constituant chacun le quart de la portée (163 « *ornatum* réduits » + 92 *ornatum* + 97 uniformes pour 7 croisements). Les hybrides $O_R O_T$ ou $O_R O_N$ présentent la même réduction structurale de la pigmentation que les « *ornatum* réduits », les $O_R O_T$ étant brun rouge et ocre, les $O_R O_N$ présentant la bicoloration habituelle, noire et ocre, des « *ornatum* réduits ». De nombreuses tentatives ont été faites pour croiser, avec des uniformes, les « *ornatum* réduits » issus de ces derniers croisements qui, pour moitié, devaient être des hybrides $O_R O_T$ ou $O_R O_N$. Plusieurs femelles ont fourni des descendances, mais toutes d'effectif trop limité pour autoriser une déduction génétique. Une soixantaine de croisements entre mâles « *ornatum* réduits » et femelles *albicans* récoltées sub-ovigères ont totalement échoué. C'est en juillet 1962 seulement que sont nées trois portées de femelles *albicans*, fécondées par le même mâle, et comprenant 31 « *ornatum* réduits » pour 38 « *ornatum* typiques », à l'exclusion de tout autre phénotype. L'absence totale d'uniformes dans ces descendances autorise à considérer le gène O_R comme lié à O_T (ou à O_N) et peut-être comme allèle de ces gènes.

Il faut toutefois remarquer que l'hypothèse d'un gène modificateur dominant, étroitement lié à O_T (ou à O_N) et inhibiteur de la pigmentogenèse normale des *ornatum*, ne saurait être exclue. Mais les difficultés que soulève, pour *S. serratum*, toute étude un peu détaillée de génétique formelle ne laissent guère espérer qu'un choix décisif puisse être fait entre l'interprétation des « *ornatum* réduits » par un allèle de O_T (ou de O_N) ou par un simple modificateur lié à ces gènes.

J'ajouterai que des *rubrum*-« *ornatum* réduits » ont été obtenus, à partir d'une mère *rubrum-albicans* et d'un père « *ornatum* réduit »; ils présentent le dessin structural des « *ornatum* réduits », mais la coloration de leurs plages pigmentées est uniformément d'un vermillon orangé très atténué.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) BOCQUET, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1556.

(2) BOCQUET, *Bull. Soc. Lin. Normandie*, 10e série, 1, 1960, p. 204-209.

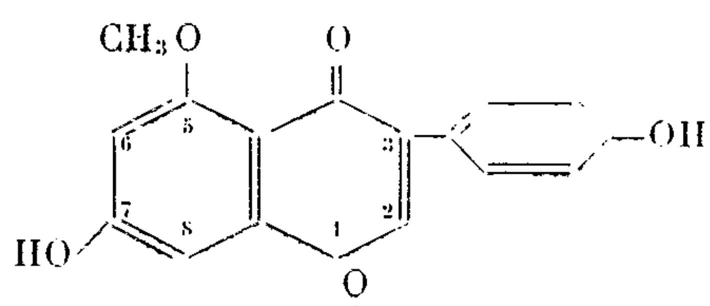
(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la méthylation sélective de la dihydroxy-5.7 isoflavone.* Note (*) de Mme **Suzanne Heitz**, MM. **Jacques Massicot** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Roger Heim.

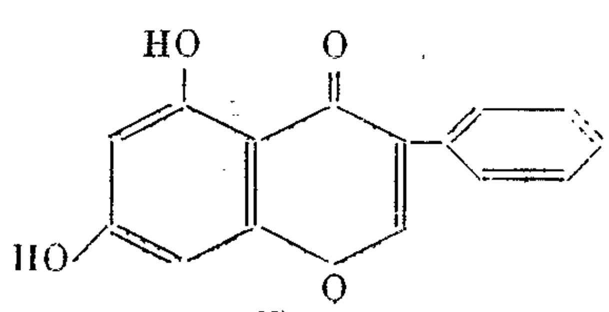
Alors que le dérivé triacétylé de la génistéine (trihydroxy-5.7.4′ isoflavone) se laisse méthyler sélectivement en position 5, la diacétoxy-5.7 isoflavone aboutit dans les mêmes conditions à l'acétoxy-5, méthoxy-7 isoflavone. La présence d'un groupement phénolique en position 4′ joue donc un rôle capital en ce qui concerne l'orientation de la méthylation sélective des isoflavones.

En 1958, Jurd [1] a montré que l'iodure de méthyle permet, dans certaines conditions, de greffer un groupement CH_3 en position 7 de la quercétine pentaacétylée. Par la suite, cette réaction de substitution sélective a pu être généralisée à la synthèse d'autres 7-méthyléthers de la série flavonique [2]. Comme l'ont signalé deux d'entre nous [3], les isoflavones semblent cependant se comporter d'une façon aberrante de ce point de vue. En effet, la technique de Jurd, appliquée à la triacétyl-5.7.4′ génistéine, aboutit non pas au 7-méthyléther mais au 5-méthyléther (I) de cette isoflavone.

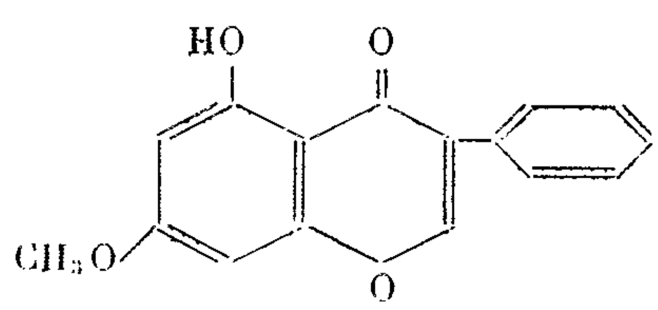
Dans ce cas, cette anomalie paraissait liée à l'emplacement du reste parahydroxyphényle en position 3 de l'hétérocycle, étant donné que l'apigénine, dans laquelle ce reste aromatique se trouve sur le carbone n° 2, réagit normalement vis-à-vis des agents de méthylation.



(I)



(II)



(III)

Poursuivant nos recherches dans cette voie, nous avons été amenés à étudier également la dihydroxy-5.7 isoflavone (II) dont le dérivé diacétylé a été méthylé selon la technique préconisée [1]. De cette façon, nous espérions aboutir à la méthoxy-5 acétoxy-7 isoflavone conformément au résultat obtenu dans le cas de la triacétylgénistéine. L'analyse du produit obtenu correspond effectivement à la formule prévue $C_{18}H_{14}O_5$. Cependant l'examen du spectre R. M. N. montre que les protons du groupement acétyle ont un déplacement chimique $\delta = 2{,}38$ p. p. m. mesuré par rapport au tétraméthylsilane (référence interne). Or, d'une étude

systématique des spectres R. M. N. d'acétates de flavones et d'isoflavones ([4]) il ressort qu'une valeur aussi élevée correspond à un groupement acétyle en position 5. Cette donnée a pu être vérifiée ultérieurement par une voie chimique : en effet, après hydrolyse, le produit désacétylé a pu être identifié avec un échantillon de référence d'hydroxy-5 méthoxy-7 isoflavone (III) préparé par méthylation directe en position 7 de la dihydroxy-5.7 isoflavone ([5]).

Notons que la différence de comportement entre la triacétoxy et la diacétoxyisoflavone est d'autant plus surprenante que ces substances subissent toutes les deux une monodésacétylation en 5 quand on les traite par du carbonate de potassium anhydre en solution acétonique. Ce fait tend à prouver que, dans le cas de l'acétoxy-7 hydroxy-5 isoflavone, la méthylation en 7 est précédée d'une migration du radical acétyle de 7 en 5, alors que la diacétyl-7.4' génistéine est incapable de subir une transposition de ce type. L'orientation du groupement CH_3 au cours de la méthylation des γ-benzopyrones diacétoxylées en 5 et en 7 dépend donc non seulement de la présence et de la position du noyau benzénique en 2 ou en 3 de l'hétérocycle, mais également de la présence d'un groupement phénolique en para de ce noyau benzénique. L'absence d'un tel groupement empêche la méthylation sélective de l'hydroxyle en 5, dont la substitution est par ailleurs si aisée dans le cas de la génistéine, à la fois *in vitro* et *in vivo*. L'isolement de la méthyl-5 génistéine, récemment extraite du bois de cytise [([6]), ([7])], est en accord avec ces données.

Partie expérimentale. — 1° *Obtention de l'hydroxy-5 méthoxy-7 isoflavone.* — La dihydroxy-5.7 isoflavone est acétylée par l'anhydride acétique dans la pyridine à la température du laboratoire pendant 17 h. Le diacétate cristallise de l'alcool à 95° (F 174-176°). L'analyse du produit correspond bien à la formule $C_{19}H_{14}O_6$ (calculé %, C 67,45; H 4,17; trouvé %, C 67,15 et 67,74; H 4,25 et 4,53).

500 mg de diacétoxy-5.7 isoflavone dissous dans l'acétone sont chauffés au bain-marie pendant 24 h en présence de 10 ml de ICH_3 et 10 g de K_2CO_3. Le carbonate est séparé par filtration, l'acétone est évaporée et le résidu cristallisé dans l'alcool à 95°. Il se sépare d'abord une fraction (F 174-176°), formée du dérivé acétylé de départ. Des autres fractions de cristallisation, on obtient un mélange de diacétoxyisoflavone et d'un produit qu'on obtient pur après plusieurs recristallisations (F 147-148°). L'analyse élémentaire correspond à celle d'un dérivé monoacétylé monométhylé de formule $C_{18}H_{14}O_5$ (calculé %, C 69,67; H 4,55; trouvé %, C 69,49 et 69,92; H 4,94 et 4,63).

La désacétylation par la potasse alcoolique à 2 % donne un produit (F 139-140°) dont le point de fusion ne subit pas d'abaissement par mélange avec un échantillon d'hydroxy-5 méthoxy-7 isoflavone (F 141-143°), préparé par action du sulfate de méthyle sur la dihydroxy-5.7 isoflavone.

2° *Action du carbonate de potassium sur la diacétoxy-5.7 isoflavone.* — 500 mg de diacétoxy-5.7 isoflavone sont dissous dans 80 ml d'acétone sèche et mis en présence de 10 g de carbonate de potassium anhydre au bain-marie pendant 24 h. L'acétone est évaporée après filtration du K_2CO_3. Le résidu huileux est précipité à l'eau et, après filtration et séchage, il cristallise de l'alcool à 95°. Après plusieurs recristallisations, les aiguilles obtenues fondent à 133-136°. L'analyse élémentaire correspond à celle d'un produit de formule $C_{17}H_{12}O_5$, donc à un dérivé monoacétylé de l'isoflavone étudiée (calculé %, C 68,91 ; H 4,08; trouvé %, C 68,95 et 68,62; H 4,35 et 4,07). Il n'y a aucun abaissement de la température de fusion par mélange avec l'acétoxy-7 hydroxy-5 isoflavone obtenue par la méthode de Shimokoriyama, c'est-à-dire par action d'une quantité d'anhydride acétique juste nécessaire pour acétyler un seul hydroxyle de la molécule de l'isoflavone dissoute dans la pyridine ([8]).

(*) Séance du 4 novembre 1963.

([1]) L. Jurd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5531.
([2]) S. Heitz et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4214.
([3]) S. Heitz et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3575.
([4]) J. Massicot, J.-P. Marthe et S. Heitz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963 (sous presse).
([5]) K. Aghoramurthy, N. Narasimhachari et T. R. Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 33 A, 1951, p. 257-263.
([6]) J. Chopin, Mlle M.-L. Bouillant et P. Lebreton, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5653.
([7]) H. Erdtman et T. Norin, Communication personnelle.
([8]) M. Shimokoriyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 16, 1941, p. 284-291.

(*Laboratoire de Chimie du Muséum National d'Histoire naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'aluminium, oligoélément dynamique pour l'*Aspergillus Niger. Note (*) de M. **Didier Bertrand**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

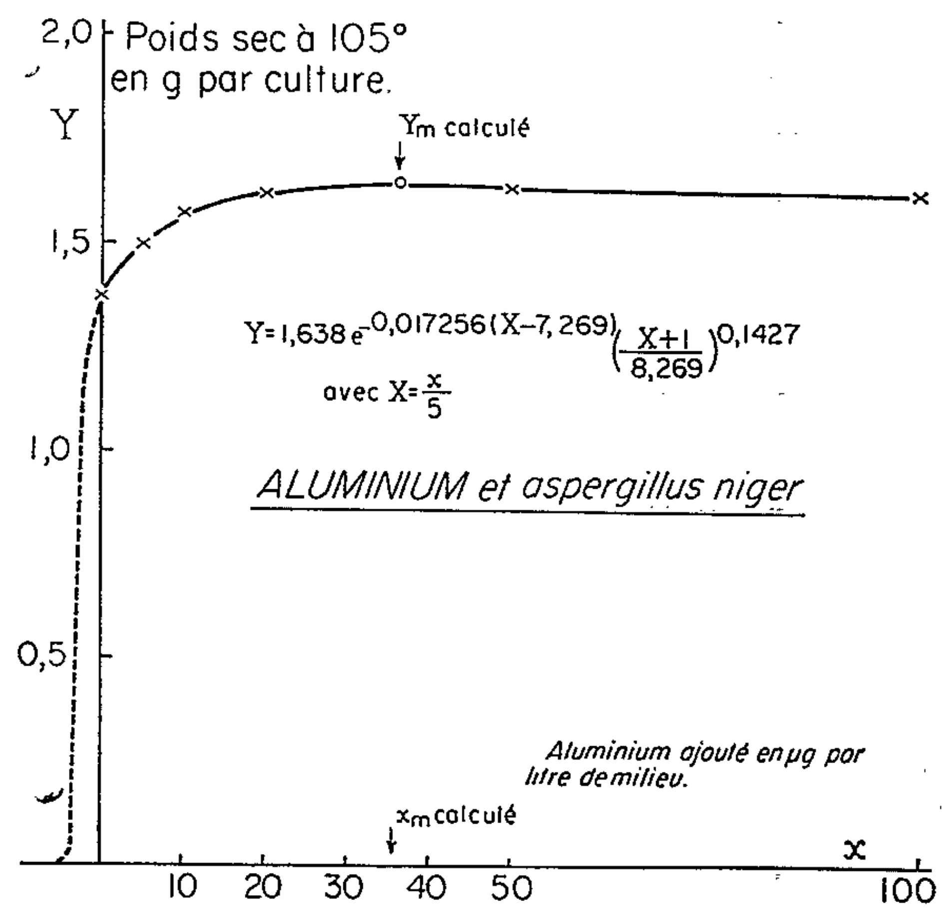
Si l'aluminium est en dessous d'une certaine concentration dans le milieu, la vitesse de croissance de l'*Aspergillus Niger* est ralentie. Le taux de ce ralentissement est fonction de la concentration en aluminium. Cet oligoélément se comporte sur ce point de façon analogue au manganèse.

La liste des oligoéléments dynamiques reconnus comme nécessaires pour l'*Aspergillus Niger* (*Sterigmatocystis nigra* Cramer, Van Tieghem) est jusqu'ici assez faible : fer, zinc, cuivre, manganèse, molybdène, auxquels il faut ajouter le vanadium ([1]) et peut-être le gallium ([2]), quoique pour ce dernier élément les résultats de Steinberg n'aient pu être confirmés ([3]). On peut penser qu'en fait cette liste d'oligoéléments indispensables à ce champignon inférieur n'est peut-être pas limitative. Il se peut que d'autres éléments indispensables soient méconnus, car nécessaires en trop petite quantité pour pouvoir être facilement mis en évidence. Ce fut longtemps le cas du molybdène dont on ne peut faire commodément la démonstration de sa déficience dans le milieu qu'en acidifiant celui-ci, de façon à en rendre ses sels moins solubles. Il serait pourtant souhaitable, au moins au point de vue théorique, de pouvoir vérifier cette hypothèse. Or, en purifiant le milieu de culture de l'*Aspergillus Niger*, comme il est indiqué ci-après, dans le but d'éliminer le manganèse, j'ai constaté que les cultures faites sur milieu purifié, et additionné de manganèse, avaient un retard important par rapport à celles effectuées sur le même milieu non purifié et renfermant les mêmes quantités d'oligoéléments reconnus indispensables. Il était plausible de penser qu'un, ou plusieurs oligoéléments inconnus se trouvaient au moins partiellement éliminés, diminuant ainsi la vitesse de synthèse de certains systèmes. Cette hypothèse se justifie d'autant plus que c'est précisément ce qui se passe avec le manganèse ([4]) dont on sait depuis les travaux de Gabriel Bertrand qu'il est indispensable ([5]) mais qui doit se trouver en quantité inférieure à 1 µg par litre de milieu pour qu'il y ait diminution sensible de poids de la récolte.

La technique de purification suivie ici était la suivante. Il n'est utilisé que du matériel en silice transparente très pure et de l'eau distillée, après déminéralisation, dans un appareil étamé. Le saccharose (5 %) et le nitrate de sodium (4,06 g/l) sont alcalinisés par de l'ammoniaque et additionnés d'un excès de chaux. Après repos de 10 h, on chasse l'ammoniaque par ébullition. Après filtration de l'excès de chaux, le calcium est précipité par saturation avec du gaz carbonique. Puis le restant du calcium est précipité par du phosphate bipotassique, employé sans excès. Après filtration, le milieu est complété, par litre, par addition de : 350 mg

de $H_2KP_2O_4$, 250 mg $MgSO_4$, 7 H_2O, acidifié à pH 6,8 avec de l'acide sulfurique pur. Puis on ajoute : fer, 250 μg; zinc, 250 μg; cuivre, 50 μg; manganèse, 25 μg; molybdène, 20 μg. Après stérilisation, la culture est ensemencée avec environ 10^5 spores pour 100 ml mis dans des fioles coniques de silice de 1 l. Souche d'origine sauvage. Température : 34°.

Pour bien mettre en évidence les différences de vitesse de croissance les cultures sont récoltées au 3e jour (optimum de poids au 4e jour pour les milieux non purifiés). Les métaux suivants susceptibles d'être éliminés par les précipités : chrome, vanadium, nickel, cobalt, gallium et aluminium



ont été essayés à diverses concentrations, soit seuls, soit en mélange par petits groupes ou tous ensemble. Seul parmi eux, l'aluminium a eu un effet net et n'est remplaçable par aucun d'entre eux. L'analyse spectrographique des précipités confirme l'élimination de l'aluminium, au moins partielle, puisque le phosphate et le sulfate mis ensuite pour compléter le milieu, ainsi que l'acide sulfurique, en réintroduisent un peu.

A titre d'exemple voyons les résultats d'une culture (tableau) où les poids moyens sont seuls donnés :

	Aluminium ajouté (μg/l).					
	0.	5.	10.	20.	50.	100.
pH	4,1	3,9	3,8	3,8	3,45	3,55
Poids sec en (g)	1,375	1,493	1,566	1,615	1,625	1,614

La théorie mathématique de la croissance en fonction d'un facteur nutritif ([6]) qui s'applique ici, permet de connaître l'aluminium restant dans le milieu ([7]) : 5 μg/l. En outre, la courbe calculée (*fig.*) qui coïncide très bien avec les points expérimentaux montre que cette courbe monte très vite pour les très petites quantités d'aluminium, expliquant les difficultés de cette expérience.

(*) Séance du 28 octobre 1963.
(1) D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 254.
(2) R. STEINBERG, *J. Agr. Res.*, 57, 1938, p. 569.
(3) D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1074.
(4) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 241, 1956, p. 187.
(5) G. BERTRAND, *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 616.
(6) D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2810.
(7) D. BERTRAND, *C. R. Acad. Agric. Fr.*, 1962, p. 422. Page 426 il y a une erreur d'impression et il faut lire, ce qui est évident :

$$\lambda a(\log u_1 - \log u_3) - (\lambda \log e)(x_1 - x_3) = \log y_1 - \log y_3$$

ainsi que p. 424 :

$$y = y_m e^{-\lambda(x+\alpha-a)} \left(\frac{x+\alpha}{a}\right)^{\lambda} a.$$

(*Laboratoire de Chimie Biologique de l'Institut Pasteur, Paris.*)

MICROBIOLOGIE. — *Étude au microscope électronique des relations entre mésosomes et noyaux chez* Bacillus subtilis [1]. Note [*] de Mme **Antoinette Ryter** et M. **François Jacob**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Certains arguments théoriques ont conduit à l'hypothèse selon laquelle le noyau des bactéries devait être lié à la membrane cytoplasmique [2]. Jusqu'à présent, une telle liaison n'a pu être décelée par observation directe.

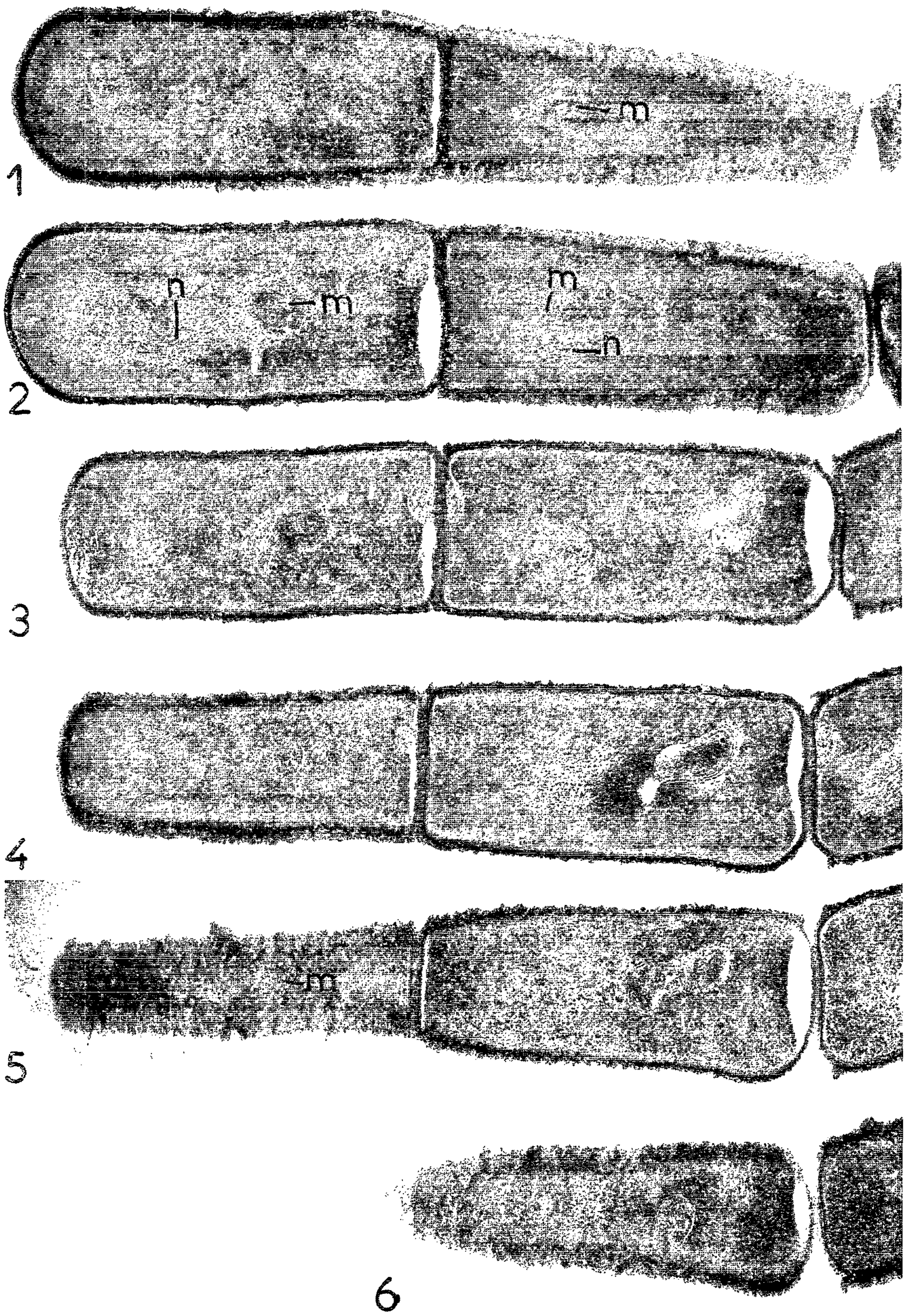
Chez *B. subtilis* existent des structures appelées mésosomes formées par invagination de la membrane [[3], [4]]. Leur nombre et leur localisation sont variables, mais on en trouve constamment près du septum de division et souvent au voisinage immédiat du noyau [[5], [6]]. Ceci peut laisser supposer l'existence d'une relation fonctionnelle entre mésosomes et noyaux.

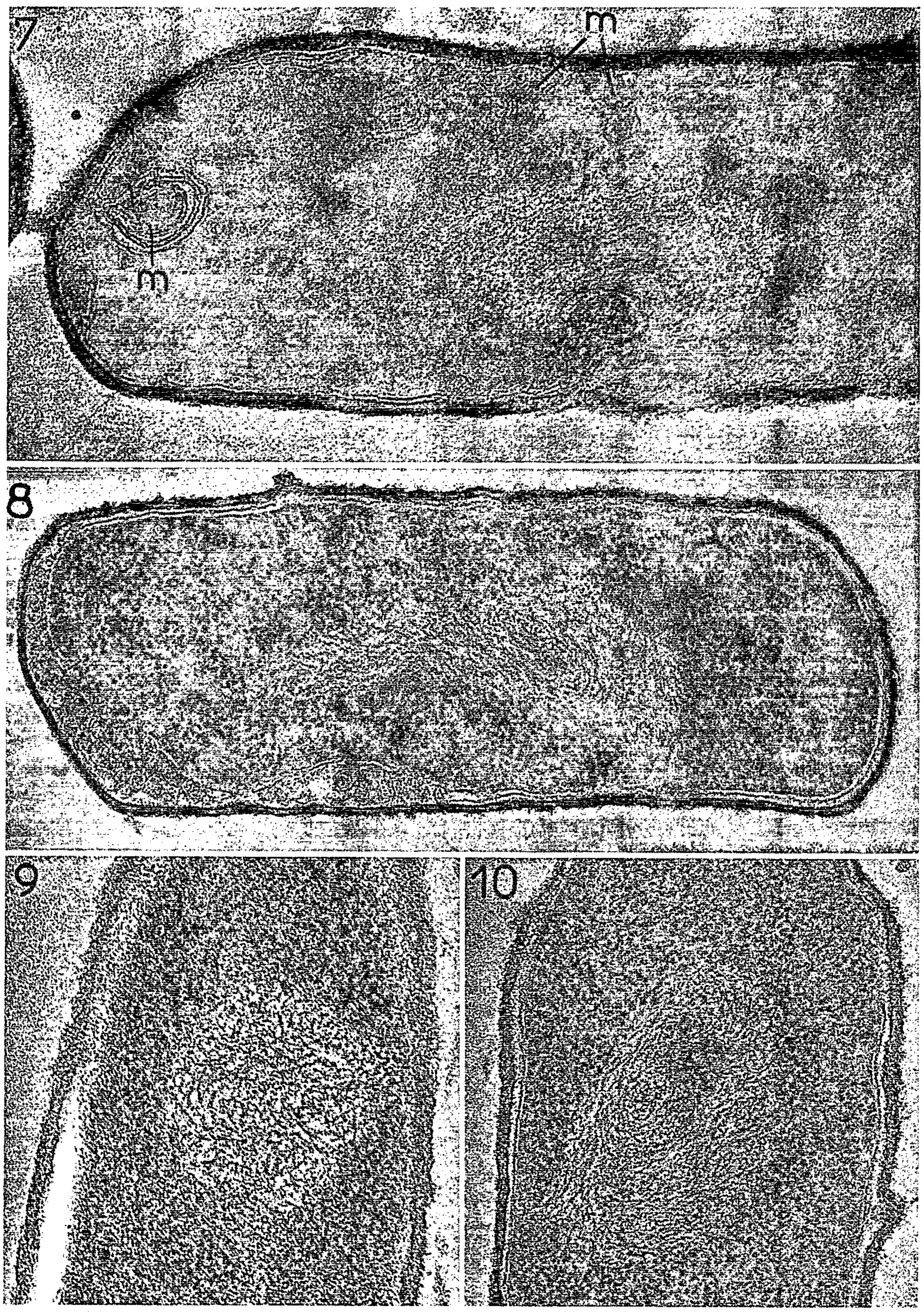
Pour affirmer l'existence d'une telle liaison, il est nécessaire d'étudier une série de coupes successives d'une dizaine de bactéries au moins. Le diamètre de *B. subtilis* inclus dans le « Vestopal » est d'environ 0,7 μ. Il est possible d'étudier toute l'épaisseur d'une bactérie sur des séries de six ou sept coupes successives de 1000 Å d'épaisseur, en choisissant les bactéries coupées longitudinalement. Comme on peut le voir dans les figures 1 à 6, cette épaisseur offre une résolution suffisante pour distinguer mésosomes et noyaux. On peut reporter sur un film transparent la position des mésosomes et des noyaux observés sur chacune des coupes d'une série. En superposant cette série de films, on peut se former une représentation en trois dimensions des rapports existant entre mésosomes et noyaux dans chaque bactérie étudiée.

Le tableau I schématise en deux dimensions les renseignements obtenus par cette analyse effectuée sur 20 bactéries. Le nombre et la grosseur des mésosomes sont variables, mais tous sont liés à la membrane cytoplasmique. Il y en a toujours un ou deux liés au septum de division. En outre, il apparaît nettement que chaque noyau est lié à un ou deux mésosomes, ce nombre dépendant du stade de division du noyau : les petits noyaux ne sont liés qu'à un seul mésosome et les gros généralement à deux. La forme de certains de ces gros noyaux (tableau I, bactéries 2, 3, 4, 8, 14, 16 et 20) semble indiquer qu'ils sont sur le point de se diviser. Les positions respectives des deux mésosomes peuvent varier entre 0 et 180°, mais leur point d'attache à la membrane est toujours situé dans le 1/3 central de la longueur de la bactérie. Sur la bactérie 19 du tableau I,

Explication des figures.

Fig. 1 à 6. — *B. subtilis* en croissance. Coupes en série d'une épaisseur de 1000 Å. Mésosomes (*m*) et noyaux (*n*) peuvent être aisément distingués (G × 40 000).


1
m
2
n
m
m
n
3
4
5
m
6



7
m
m
8
9
10

Fig. 7. — *B. subtilis* 10 mn après transfert en milieu contenant du saccharose 0,5 M et du lysozyme. Tous les mésosomes (*m*) sont localisés près de la membrane. Le mésosome situé au pôle est déjà partiellement sorti du cytoplasme (G × 90 000).

Fig. 8. — *B. subtilis* après 20 mn en milieu saccharose-lysozyme. Tous les mésosomes sont situés entre la membrane et la paroi et ont pris la forme de vésicules arrondies. Le noyau montre un point de contact avec la membrane (G × 56 000).

Fig. 9 et 10. — *B. subtilis* 30 mn après transfert en milieu saccharose sans lysozyme. Noyaux en contact avec la membrane (G × 100 000).

deux mésosomes sont liés, ce qui pourrait laisser supposer, si de telles images se retrouvent, que les deux mésosomes nucléaires se forment par division d'un mésosome préexistant.

L'attachement des noyaux à la membrane cytoplasmique par l'intermédiaire de mésosomes peut être mis en évidence au cours de la formation des protoplastes. Chez les bactéries placées dans un milieu contenant du lysozyme et du saccharose 0,5 M, on trouve après 5 mn tous les mésosomes localisés près de la membrane cytoplasmique (*fig.* 7). Après 20 à 30 mn, aucune bactérie ne contient plus de mésosomes intracytoplasmiques, mais toutes présentent de nombreuses vésicules arrondies entre la membrane et la paroi (*fig.* 8). Ces vésicules, qui correspondent aux mésosomes, n'ont pas de localisation préférentielle, mais après 30 mn elles sont réunies aux pôles de la bactérie. A ce moment, les protoplastes contiennent un seul noyau, de forme généralement sphérique, certains d'entre eux formés par la fusion de deux noyaux primitivement présents dans la bactérie [([7]), ([8])]. Sur une fraction des coupes, on constate que le noyau est attaché à la membrane dans le tiers central de la longueur de la bactérie (*fig.* 8).

Ces images d'attachement des noyaux à la membrane ne semblent pas être des artefacts de fixation dus à la fragilité des protoplastes dont on sait qu'ils se lysent facilement lorsqu'ils sont introduits dans le tétraoxyde d'osmium. En effet, lorsque *B. subtilis* est placé dans un milieu contenant du saccharose 0,5 M mais pas de lysozyme, la sortie des mésosomes, quoique plus lente, produit les mêmes images qu'en présence de lysozyme. Les noyaux ont un aspect compact et occupent le plus souvent une position décentrée par rapport au grand axe de la bactérie. Sur une fraction des images, on observe un pont d'attachement entre noyau et membrane (*fig.* 9 et 10), toujours au tiers central de la membrane.

L'épaisseur du pont d'attachement du noyau à la membrane est petite par rapport à celle de la bactérie. Il est donc clair qu'un tel attachement ne peut être directement décelé que sur une petite fraction des coupes observées. Pour déterminer si cette fraction est compatible avec l'hypothèse selon laquelle chaque noyau est attaché à la membrane, il est nécessaire de comparer cette fraction avec la fraction théorique, calculée d'après les conditions de préparation et d'observation des coupes. On peut, en effet, évaluer la probabilité d'apparition d'un pont entre membrane

et noyau sur des coupes longitudinales ou transversales. Ce calcul qui sera exposé en détail dans un Mémoire ultérieur prédit que, si chaque noyau est lié par un seul pont à la membrane, la probabilité d'apparition de ce pont sera de 1/27 pour les coupes transversales et de 1/21 pour les coupes longitudinales. Expérimentalement, on a observé 16 ponts d'attachement sur 450 coupes transversales, soit 1/28, et 21 sur 453 coupes

Tableau I.

Schéma représentant en deux dimensions la reconstitution de bactéries en croissance d'après des séries de coupes successives.

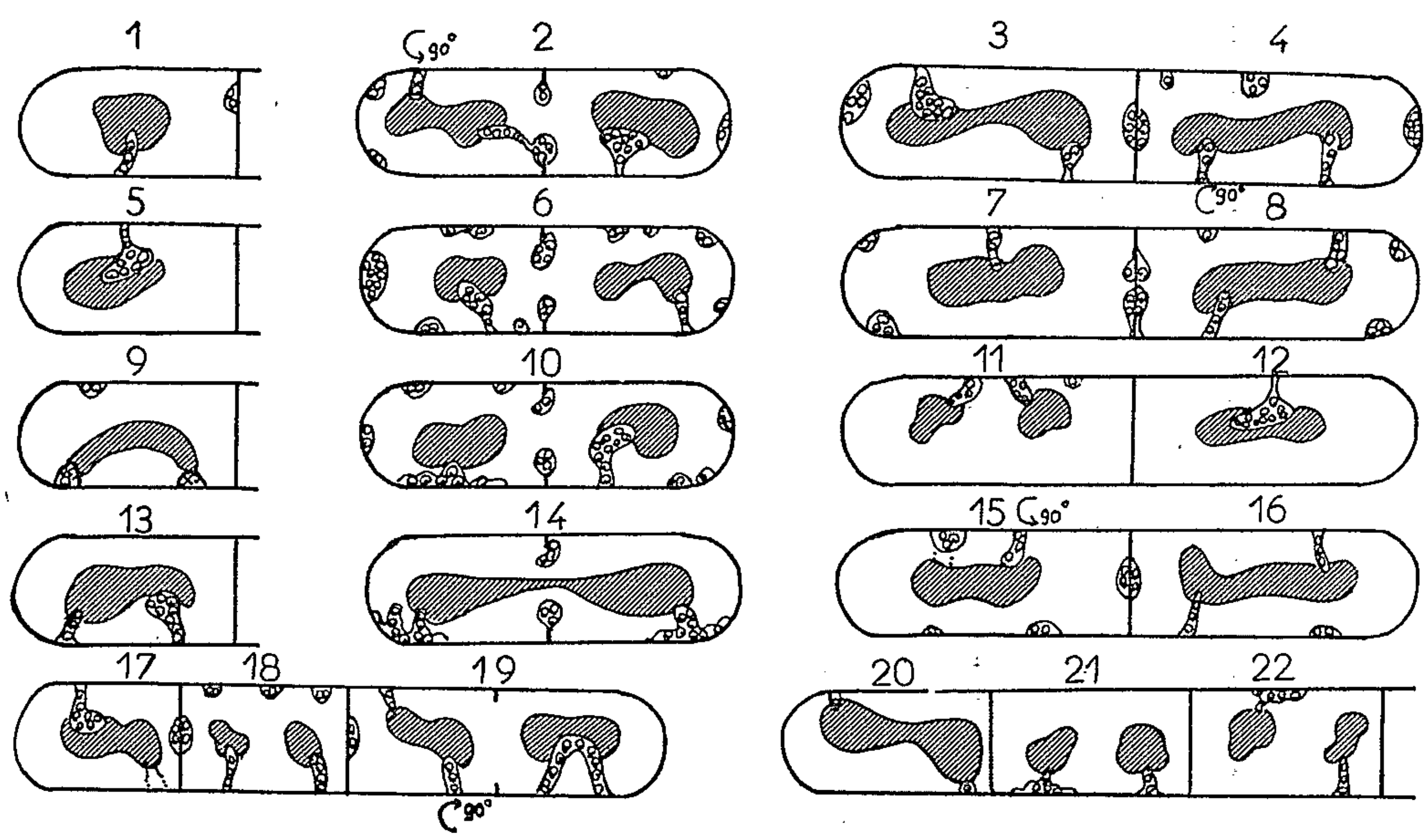
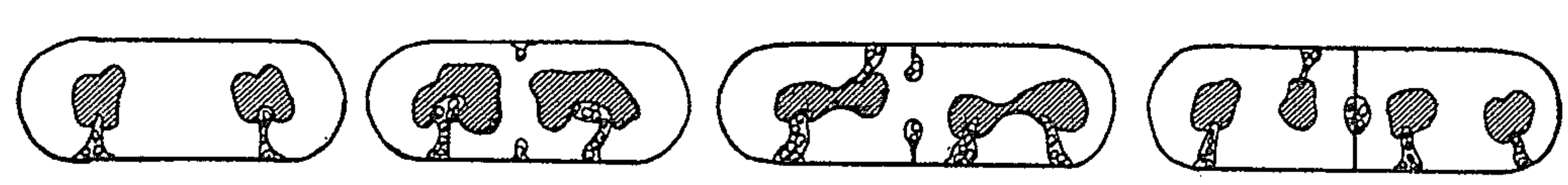


Schéma de division



longitudinales, soit 1/21. Cette concordance montre donc bien que la liaison observée entre noyau et membrane n'est pas un artefact de préparation. La difficulté de fixer avec précision l'un des paramètres du calcul théorique ne permet toutefois pas d'affirmer que chaque noyau n'a qu'une liaison avec la membrane et non quelquefois deux.

Cette étude indique l'existence d'une liaison entre noyau et membrane cytoplasmique par l'intermédiaire d'un ou deux mésosomes. Cette liaison paraît suffisamment solide pour que chez les bactéries placées en milieu hypertonique, avec ou sans lysozyme, dans des conditions où les mésosomes sont expulsés du cytoplasme, ils tirent les noyaux jusqu'à la mem-

brane. La position, le long de la membrane, des mésosomes liés au noyau est, en effet, identique à celle du point d'attachement du noyau après sortie des mésosomes.

Dans les séries de coupes successives, les bactéries sont fixées au hasard à des étapes différentes du cycle de division. L'ensemble permet donc de se former une représentation de ce cycle, schématisée en bas du tableau I. Au début du cycle, le noyau paraît attaché à un seul mésosome. A mesure que le noyau grossit, le mésosome se dédouble et les deux structures filles s'écartent progressivement l'une de l'autre jusqu'à ce que les deux noyaux fils se séparent, chacun d'eux étant alors à nouveau attaché à un seul mésosome. Ce schéma, tiré d'observations morphologiques, est donc conforme aux prédictions formulées pour rendre compte de l'exacte réplication du DNA et de la distribution des noyaux au cours de la division cellulaire (2). Cette étude montre également que les mésosomes se forment, se déplacent et peuvent disparaître en un cycle de division. Ceci implique une remarquable plasticité de la membrane cytoplasmique, déjà soulignée lors des études de plasmolyse (8).

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Science Foundation » des États-Unis d'Amérique et du Fonds de Développement à la Recherche scientifique et technique.

(2) F. JACOB et S. BRENNER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 298; F. JACOB, S. BRENNER et F. CUZIN, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 28, 1963 (sous presse).

(3) P. C. FITZ-JAMES, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 8, 1960, p. 507.

(4) P. GIESBRECHT, *Zentr. Bakt. Parasitenk.*, 179, 1960, p. 538.

(5) W. I. VAN ITERSON, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 9, 1961, p. 183.

(6) C. F. ROBINOW, in *The Cell* (J. Brachet et A. E. Mirsky éd.), 4, Academic Press, New York, 1960, p. 46.

(7) P. C. FITZ-JAMES, *J. Bact.*, 75, 1958, p. 369.

(8) A. RYTER et O. LANDMAN (sous presse).

(*Services de Photomicrographie et Oncologie végétale et de Génétique microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

IMMUNOLOGIE. — *Précipitation des ribopolynucléotides homopolymères par les divers anticorps du sérum anti-RNA*. Note (*) de M. **Jacques Panijel**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

On a pu montrer que le sérum de cheval « anti-RNA » [(1), (4)] contient au moins deux types d'anticorps (5) : les anticorps « $I^+U^+A^-$ » qui précipitent le poly I et le poly U, mais non le poly A, et les anticorps « $A^+I^+U^+$ » qui précipitent les trois polynucléotides ainsi que les divers RNA « solubles » ou « ribosomaux ». Nous étendons ici cette recherche au cas du poly C.

1. *Mise en évidence des anticorps* « $A^+I^+U^+C^+$ » *et* « $A^+I^+U^+C^-$ ». — Les anticorps « $I^+U^+A^-$ » ne précipitent pas le poly C, au contraire des anticorps « $A^+I^+U^+$ », obtenus à partir du précipité spécifique « sérum anti-RNA + poly A ». Ainsi, une préparation purifiée par deux précipitations et redissociations successives contient 70 % d'anticorps précipitant 135 μg de poly A ou de poly I par milligramme et 31 % d'anticorps précipitant 59 μg de poly C par milligramme. Si l'on épuise cette préparation par le poly C, le précipité obtenu, dissocié à son tour, fournit des anticorps « $A^+I^+U^+C^+$ » capables de précipiter le poly C, et, mieux encore, le poly A et le poly I (tableau I), tandis que le surnageant résiduel

Tableau I (*).

Poly ajouté.	Poly précipité.	Protéines dans le précipité.	% Poly précipité.	Anticorps / Antigène.
Poly C :				
54	13	143	24	11
135	15	321	11	21
329	20	339	6	17
Poly A :				
58	53	500	91	9,5
124	90	510	73	5,5
227	92	680	40	7
Poly I :				
60	57	510	95	9
131	93	600	71	6,5
248	98	708	40	7

(*) Dans ce tableau et dans les suivants, les résultats sont exprimés en microgrammes d'antigène ou de protéines par milligramme d'anticorps mis en réaction.

ne précipite plus le poly C, mais seulement le poly A et le poly I : ces anticorps « $A^+I^+U^+C^-$ » peuvent d'ailleurs être récupérés par dissociation du précipité formé par le surnageant et le poly A (tableau II).

2. *Inhibition des diverses réactions.* — Les conditions d'inhibition de la précipitation des polynucléotides varient avec les divers anticorps utilisés. Les résultats sont les suivants :

a. Les mononucléotides et les acides tétracytydylique et tétraurydylique ne peuvent inhiber la précipitation d'aucun des polynucléotides expérimentés, quels que soient les anticorps en réaction.

b. Avec les anticorps « $I^+U^+A^-C^-$ » (tableau III), la précipitation du poly I est inhibée par le poly C, le poly A et l'acide tétraadénylique.

c. Avec les anticorps « $A^+I^+U^+C^-$ » (tableau IV), la précipitation du poly I est inhibée par le poly C, mais non celle du poly A; inversement, l'acide tétraadénylique inhibe mieux la précipitation du poly A que celle

TABLEAU II.

Poly ajouté.	Poly précipité.	Protéines dans le précipité.	% Poly précipité.	$\frac{\text{Anticorps}}{\text{Antigène}}$.
Poly A :				
40	34	420	85	12,3
120	81	425	67	5
265	71	525	27	7,5
550	74	625	13	8,5
Poly I :				
44	40	505	90	12,6
130	96	505	74	5
270	81	580	30	7
540	81	650	15	8

TABLEAU III.

Inhibiteur ajouté (*).	% Poly I précipité (100 µg en réaction).	Protéines dans le précipité.	% d'inhibition.
—	67	280	-
Poly C :			
95	55	240	18
190	50	205	25
380	40	180	42
450	30	132	56
585	23	110	66
Poly A :			
96	48	210	28
307	37	145	45
477	31	135	54
775	22	70	68
Acide tétraadénylique :			
74	52	270	22
278	37	180	44
925	25	123	63

(*) En microgrammes par milligramme d'anticorps en réaction.

TABLEAU IV.

Inhibiteur ajouté.	% Polynucléotide précipité (100 µg en réaction).	Protéines dans le précipité.	% d'inhibition.	% de diminution des protéines.
	Cas du poly I.			
—	72	510	–	–
Poly C :				
105	53	395	26	20
190	34	204	53	60
339	20	156	72	70
555	9	104	87	80
Acide tétraadénylique :				
576	71	460	2	10
1 197	69	345	4	34
2 097	60	228	17	55
3 897	57	180	21	65
	Cas du poly A.			
—	64	365	–	–
Poly C :				
105	62	345	–	–
555	64	355	–	–
1 118	63	350	–	–
Acide tétraadénylique :				
576	47	270	33	26
1 197	37	213	42	42
2 097	26	171	60	53
3 897	17	90	74	75

TABLEAU V.

Inhibiteur ajouté.	% Polynucléotide précipité (100 µg en réaction).	Protéines dans le précipité.	% d'inhibition.
	Cas du poly A.		
—	82	480	–
Acide tétraadénylique :			
1 097	72	380	12
2 050	59	320	28
4 000	44	284	47
	Cas du poly I.		
—	80	504	–
Acide tétraadénylique :			
1 097	84	357	–
2 050	82	325	–
4 000	85	273	–
	Cas du poly C.		
—	35	404	–
Acide tétraadénylique :			
750	12	238	66
1 097	5	75	85

du poly I, bien que, dans les deux cas, la quantité de protéines présentes dans les précipités diminue de façon comparable.

d. Avec les anticorps « $A^+I^+U^+C^+$ » (tableau V), l'acide tétraadénylique inhibe la précipitation du poly A et surtout du poly C, mais non celle du poly I.

TABLEAU VI.

Anticorps.	Inhibiteur.	Poly I.	Poly A.	Poly C.
« $I^+U^+A^-C^-$ »	Poly A	3,5	×	×
	Poly C	4	×	×
	Acide tétraadénylique	3.6	×	×
« $A^+I^+U^+C^-$ »	Poly C	2	–	×
	Acide tétraadénylique	130	14	×
« $A^+I^+U^+C^+$ »	Acide tétraadénylique	–	100	4

Si l'on considère le rapport ^{50}I entre la quantité d'inhibiteur inhibant la précipitation à 50 % et la quantité d'antigène en réaction (tableau VI), il apparaît clairement que, comme pour les RNA [3], les différences immunologiques entre ribopolynucléotides homopolymères sont liées aux différences de structure (fréquence et dimensions des motifs spécifiques qui, dans le cas considéré, dépendent peut-être de la présence de régions « ordonnées » ou « non ordonnées » [*cf.* [6]], plutôt qu'à la nature des nucléotides constitutifs. Ainsi, pour un même polynucléotide, les motifs spécifiques intéressés diffèrent selon les anticorps : c'est le cas du poly I, dont la précipitation par les anticorps « $I^+U^+A^-C^-$ » est très fortement inhibée par l'acide tétraadénylique, alors que l'inhibition par cette même substance est faible avec les anticorps « $A^+I^+U^+C^-$ », et nulle avec les anticorps « $A^+I^+U^+C^+$ ». Quoique seule une étude de l'inhibition à l'aide de polynucléotides de tailles croissantes, du type de celle effectuée par Kabat sur les systèmes dextrane-anti-dextranes [2], puisse permettre de préciser les dimensions des divers sites spécifiques, on peut supposer que le poly I et le poly C présentent au moins un motif de structure et de taille voisines, puisque leur précipitation est inhibée dans les mêmes conditions par l'acide tétraadénylique et qu'en outre, le poly C inhibe efficacement la précipitation du poly I par les anticorps qui ne le précipitent pas lui-même.

Travail effectué à l'aide d'une subvention de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique au titre de la Biologie moléculaire.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) E. BARBU et J.-P. DANDEU, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1166.

(2) E. A. KABAT, *Experimental Immunochemistry*, C. C. Thomas, éd., 1961.

(3) J. PANIJEL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4130.

(4) J. PANIJEL, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 798.

(5) Les anticorps sont désignés par les initiales des polynucléotides contre lesquels ils sont éprouvés : ces initiales sont affectées du signe (+) en cas de précipitation, du signe (—) dans le cas contraire.

(6) R. F. STEINER et R. F. BEERS Jr., *Polyribonucléotides*, Elsevier, éd., 1961.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE SEPTEMBRE 1963.

(*Suite.*)

Cahiers de physique, 1re série, 1941, p. I-71 : *Sur l'origine de certaines radiations observées dans le spectre ultraviolet du ciel nocturne et sur l'altitude des couches luminescentes*, par GEORGES DÉJARDIN; p. II-18 : *Défauts d'homogénéité d'un grand plateau de silice fondue*, par GEORGES DÉJARDIN et DÉMÈTRE CAVASSILAS; p. II-67 : *Sur une expérience simple permettant de caractériser le danger d'électrolyse des canalisations souterraines sous l'action de courants vagabonds*, par F. GUÉRY et GEORGES DÉJARDIN; p. II-74 : *Décharge lumineuse dans l'air en présence de chlorure de sodium*, par GEORGES DÉJARDIN; p. IV-62 : *Les bandes de Lyman de la molécule d'azote dans le spectre du ciel nocturne*, par GEORGES Déjardin; p. V-50 : *Nouveaux modèles de lampes pour la production du spectre continu moléculaire de l'hydrogène*, par GEORGES DÉJARDIN et DÉMÈTRE CAVASSILAS; p. VI-43 : *Remarques sur le spectre de l'aurore du 1er mars 1941 observé à Saint-Genis-Laval (Observatoire de Lyon), par Jean Dufay, Junior Gauzit et Tcheng Mao-Lin*, par GEORGES DÉJARDIN; nº 12, 1942, p. 36-11 : *Le rayonnement ultraviolet du ciel nocturne*. I. *Description du spectre d'émission*, par GEORGES DÉJARDIN et JEAN DUFAY; nº 16, 1943, p. 16-1 : *Nouvelle détermination des coefficients d'absorption et de la température moyenne de l'ozone atmosphérique*, par GEORGES DÉJARDIN; nº 15 et nº 16, 1943, p. 16-68 : *Sur la détermination de l'épaisseur réduite et de la température moyenne de l'ozone atmosphérique*, par GEORGES DÉJARDIN; p. 16-76 : *Distribution spectrale de l'énergie dans le rayonnement de lampes à vapeur de mercure*, par GEORGES DÉJARDIN et DÉMÈTRE CAVASSILAS; p. 21-70 : *Cellules photoélectriques au magnésium*, par GEORGES DÉJARDIN; nº 23, 1944, p. 14 : *Les méthodes physiques de mesure des activités biologiques des rayonnements ultraviolets*, par GEORGES DÉJARDIN; nº 46, 1953, p. 46-3 : *Analyse des bandes* 4-0, 5-1 et 6-2 *du spectre de vibration-rotation de la molécule* OH, par GEORGES DÉJARDIN, JOSEPH JANIN et MAURICE PEYRON; nº 74, 1956, p. 1 : *L'émission thermionique des cathodes à la thorime en régime d'impulsions*, par GEORGES DÉJARDIN, GUY MESNARD et ROBERT UZAN; nºs 93-94, 1958; p. 175 : *L'impédance des diodes comportant une cathode à oxydes*, par GEORGES DÉJARDIN, GUY MESNARD et ROBERT UZAN; nº 106, 1959, p. 217 : *Photoconductibilité des halophosphates de calcium*, par GEORGES DÉJARDIN, JOSEPH JANIN et LOUIS COTTON; 17 extraits 24 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 NOVEMBRE 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

CORRESPONDANCE.

Sir **GAVIN DE BEER**, Correspondant, adresse en hommage à l'Académie une série de médailles qui lui ont été décernées par diverses sociétés scientifiques.

L'Académie est informée des **SYMPOSIUMS** qui précéderont et suivront la **CONFÉRENCE INTERNATIONALE SUR LA PHYSIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS** qui se tiendra du 19 au 24 juillet 1964 à Paris.

M. **DEMETER MANGERON** exprime ses condoléances à l'Académie à l'occasion de la mort de M. *Jacques Hadamard*.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale à l'Académie que le tome 255 (juillet-décembre 1962) des *Comptes rendus* est en distribution au Secrétariat.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

par M. **GASTON JULIA** : *Algèbre*, tome I, par M. PAUL DUBREIL, dont il a écrit la *préface*;

par M. **HENRI GAUSSEN**, Correspondant : deux feuilles de la « *Carte internationale du tapis végétal* », publiée sous sa direction : *Godavari* et *Jagannath*.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées et multicopiées de la Correspondance :

1° Mémorial des sciences mathématiques, CLV : *Totalisations dans les espaces abstraits*, par W. J. TRJITZINSKY.

2° *Algèbre et analyse, Exercices* (illustration du cours de Mathématiques générales), par GUY LEFORT.

3° *Géologie de l'Antarctique*, par ANDRÉ CAILLEUX.

4° W. A. SMEATON, F. W. GIBBS et LUCIEN SCHELER, Tirages à part relatifs à l'Histoire des sciences.

5° Commissariat à l'énergie atomique : Rapport n° 2283. *Influence des rugosités de paroi sur les coefficients d'échange thermique et de perte de charge*, par JEAN-MARIE MALHERBE (Thèse, Paris).

6° Id. Rapport n° 2286. *Transformations chimiques associées à l'irradiation neutronique de l'acide tellurique*, par MICHEL BERTET (Thèse, Paris).

7° Id. Rapport n° 2351. *Étude de l'opérateur d'interaction entre deux groupes de particules dans un plasma complètement ionisé. Développement des fonctions de distribution en séries de polynomes orthogonaux*, par A. FAIN (Thèse).

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin à l'élection d'un membre de la section de Zoologie en remplacement de M. *Émile Roubaud*, décédé.

Le nombre des votants étant 70, le scrutin donne les résultats suivants :

M.	Jacques Millot	obtient..........	36	suffrages
M.	Georges Teissier	—	14	—
M.	Louis Gallien	—	9	—
Mlle	Germaine Cousin	—	8	—
M.	André Lwoff	—	2	—
M.	Robert Dollfus	—	1	—

M. **JACQUES MILLOT**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

A 15 h 45 m. l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. le Président, au nom de la Commission chargée de dresser la liste des candidats à la place de Membre libre vacante par la mort de M. *Gaston Ramon*, présente la liste suivante :

En première ligne.......... M. **JEAN VERNE**

En deuxième ligne ex æquo *et par ordre alphabétique*..... MM. **GEORGES-ALBERT BOUTRY**, **MAURICE LETORT**, **AUGUSTE LOUBATIÈRES**, **THÉODORE MONOD**, **ANDRÉ THOMAS**

A ces noms l'Académie adjoint ceux de........................ MM. **ANDRÉ BLANC-LAPIERRE**, **JEAN-ALBERT GAUTIER**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 50 m.

R. C.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MESURE. INTÉGRATION. — *Métrique sans topologie. Le théorème général de Vitali.* Note (*) de M. **Arnaud Denjoy**.

Signification de l'énoncé général. Pour préparer la construction d'un espace V où se manifesteront la fausseté de la définition dogmatique de la fonction mesurable et la portée du théorème général de Vitali, décomposition en éléments simples, de l'espace cartésien à trois dimensions U_3 et de l'espace des directions dans U_3.

Le théorème de Vitali est l'un des plus profonds et des plus importants de la théorie métrique des ensembles.

Banach était parvenu à lui donner, pour le plan et la mesure euclidienne des aires, cet énoncé, extensible à tout espace cartésien.

« P étant un ensemble de parallélogrammes ω, dont les côtés sont entre eux dans un rapport borné, ainsi que son inverse, indépendamment de ω, G étant une famille d'ensembles fermés γ, correspondant chacun à chacun aux ω, de façon que si γ est associé à ω, $\gamma = \gamma(\omega)$ est inclus dans $\omega = \omega(\gamma)$ et possède une aire supérieure à une fraction fixe de celle de ω, enfin H étant un ensemble dont chaque point est contenu dans une suite de parallélogrammes ω de côtés tendant vers zéro en longueur, il existe une famille dénombrable $\gamma_1, \ldots, \gamma_n, \ldots$ d'ensembles de G, *deux à deux disjoints* et dont la réunion couvre H, à l'exception tout au plus d'un ensemble d'aire nulle. »

On s'est longtemps acharné à vouloir étendre ce théorème à des espaces non cartésiens. Par des hypothèses de caractère topologique et totalement artificielles, concernant la nature de ces espaces généraux, on s'efforçait de créer l'équivalent de ces parallélogrammes à côtés suffisamment proportionnés.

J'ai fait observer [1] que, la conclusion de l'énoncé étant purement métrique, il fallait exclure des hypothèses tout recours à la topologie. Pour abréger, bornons-nous au cas où les ω sont identiques aux γ.

Dans un univers U affranchi de toute condition topologique, et où une mesure-φ, numérique et non négative, est définie, il est donné une famille G d'ensembles γ mesurables, avec $\varphi(\gamma) > 0$; M, E étant un point, un ensemble de U, G (M), G (E) désigneront la famille des γ respectivement contenant M, joints à E. Nous disons que *le point* M *est indéfiniment couvert par la famille* G *au sens de la métrique* φ, *si, pour les* γ *de* G (M) *le minimum de* $\varphi(\gamma)$ *est zéro.* Nous écrivons : M est i. c. φ par G; G couvre i. φ le point M.

H sera l'ensemble des M, i. c. φ par G; G (E) couvre i. φ non seulement H.E, mais possiblement un ensemble complémentaire ρ (E). *Si* M *est étranger* à $H.E + \rho(E)$, *les* $\varphi(\gamma)$ *pour les* γ *de* G (M) *joints à* E *ont un minimum positif* η (E, M). Cela est important si $M \in H$, le minimum des $\varphi(\gamma)$ pour les γ de G (M) étant zéro.

Exemple. — U est le plan des xy, φ est l'aire euclidienne. Les γ constituant G sont les ellipses (cercles compris) ouvertes, situées dans le demi-plan $y > 0$ et remplissant certaines conditions, en outre de celle-ci : $i\ (= dy/dx)$ étant l'inclinaison du grand axe de γ, le petit axe surpasse $i/(2i+1)$. H est le demi-plan $y > 0$ tout entier.

Premier cas. — La distance focale de γ est < 1; M étant le point (a, b), E un ovale $(a < x < a', y = b)$ pour $c < b < d$, avec $a = a'$, pour $b = c$ ou d :

ρ (M) est l'intervalle $(a - 1, a + 1, y = b)$ diminué du point M;

ρ (E) est la réunion des intervalles $(a - 1 < x < a' + 1; y = b)$, diminués des intervalles $a < x < a'$ respectifs; ρ (E) a l'aire $2(d - c) > 0$.

Deuxième cas. — La distance focale de γ est $< i$ si $i > 0$; pour $i = 0$, elle est nulle si l'ordonnée b du centre de γ est irrationnelle, elle est bornée par $1/q$ si $b = p/q$; ρ (E) est la réunion d'une infinité dénombrable de semi-segments

$$\left[a - \frac{1}{q} < x < a' + \frac{1}{q}, \qquad \text{diminué de} \quad a < x < a'\right],$$

pour $y = p/q$ et $c \leqq y \leqq d$; l'aire de ρ (E) est nulle.

Les hypothèses de l'énoncé que j'ai donné au théorème de Vitali dans le cas P = G sont les suivantes :

1° *Pour tout* γ, $\varphi[\rho(\gamma)] = 0$ (réalisée dans l'exemple avec le second cas, non avec le premier);

2° *Il existe deux nombres* a *et* b $(1 < a < b)$, *indépendants de* γ, *tels que la réunion* $\Omega(\gamma)$ *des* γ' *de* $G(\gamma)$ *satisfaisant à* $\varphi(\gamma') < a\varphi(\gamma)$, *vérifie* $\varphi[\Omega(\gamma)] < b\varphi(\gamma)$;

3° D *étant l'ensemble réunissant tous les* γ, φ (D) *est finie.*

Le cas élémentaire traité par Banach correspond à ces hypothèses particulières : 1° U est distancié; 2° si S et S_k $(k > 1)$ sont deux sphères concentriques dont les rayons sont dans le rapport de 1 à k, $\varphi(S_k)/\varphi(S) < \theta(k)$; 3° pour les γ de G : $\varphi(\bar\gamma - \gamma) = 0$ ($\bar\gamma$ fermeture de γ); 4° γ est inclus dans une sphère $S = S(\bar\gamma)$ et $\varphi(\gamma)/\varphi(S) > \alpha > 0$, indépendant de γ.

Pour les ω de P, $\gamma \subset \omega \subset S(\gamma)$; H (P), H (G) étant les ensembles i. c. φ par P, par G, on montre $\varphi[H(P) - H(G)] = 0$, même avec l'énoncé le plus général.

La démonstration s'inspire de celle de Banach dans le cas élémentaire. Soit $r_1 < \varphi(D)$ le maximum de $\varphi(\gamma)$ et γ_1 tel que $\varphi(\gamma_1) > r_1/a$. Pour tout γ, $\varphi(\gamma) < a\varphi(\gamma_1)$. Soit $G_1 = G - G(\gamma_1)$ la famille des γ disjoints de γ_1, et r_2 le maximum des $\varphi(\gamma)$ pour $\gamma \in G_1$; puis $\gamma_2 \in G_1$ tel que $\varphi(\gamma_2) > r_2/a$; pour tout γ de G_1, $\varphi(\gamma) < a\varphi(\gamma_2)$. Soit $G_2 = G_1 - G_1 . G(\gamma_2)$. Ainsi de suite. Les γ_i obtenus sont évidemment disjoints. Soit

$$\Gamma = \sum \gamma_i, \qquad \rho_i = \rho(\gamma_i), \qquad \Omega_i = \Omega(\gamma_i), \qquad R = \sum \rho_i.$$

D'après $\varphi(\rho_i) = 0$, $\varphi(R) = 0$. Enfin, soit $H_1 = H - H.\Gamma$. Je dis que $\varphi(H_1) = 0$. Si $H_2 = H_1 - H_1 R$, $\varphi(H_2) = \varphi(H_1)$.

1° Si la suite γ_i est limitée et s'arrête à γ_p, G_p n'existe pas.

$$G = G(\gamma_1) + \ldots + G(\gamma_p).$$

Tout point M de H est ou bien dans un $H.\gamma_i$ ou dans au moins un ρ_i. Alors

$$H = H.\Gamma + R, \qquad \varphi(H - H.\Gamma) = 0.$$

2° Si la suite γ_i est infinie, d'après $\varphi(\Gamma) = \sum \varphi(\gamma_i) < \varphi(D) < \infty$, la série $\sum \varphi(\gamma_i)$ converge; $\varphi(\gamma_i)$ tend vers zéro. N étant un entier positif quelconque, soit

$$W_N = \sum_{N+1}^{\infty} \Omega_i; \qquad \varphi(W_N) < b \sum_{N+1}^{\infty} \varphi(\gamma_i);$$

$\varphi(W_N)$ tend vers zéro quand N croît. Je dis que $H_2 \subset W_N$. En effet, soit $M \in H_2$; M étant dans H, le minimum des $\varphi(\gamma)$ pour $\gamma \in G(M)$ est zéro. M étant étranger à $\Gamma + R$, η_N existe tel que, si $\varphi(\gamma) < \eta_N$ et $\gamma \in G(M)$, γ est disjoint de γ_i pour $i \leq N$; γ peut-il être disjoint de tous les γ_n pour $n > N$? γ appartiendrait à tous les G_n et vérifierait $\varphi(\gamma) < a\,\varphi(\gamma_n)$ pour tout n, ce qui est absurde. Soit γ_{N+p+1} le premier γ_n joint à γ; γ est dans G_{N+p}, donc $\varphi(\gamma) < a\,\varphi(\gamma_{N+p+1})$; $\gamma_n \in \Omega_{N+p+1}$; $M \in W_N$; $H_2 \subset W_N$ quel que soit N; $\varphi(H_2) = \varphi(H_1) = 0$.

On voit quelle erreur grossière on commet en compliquant et faussant l'énoncé du théorème de Vitali par des conditions topologiques entièrement étrangères au sujet.

On transpose à notre énoncé général, mais *sans référence topologique*, l'extension donnée par Banach au théorème primitif de Vitali. La démonstration se conserve avec les mêmes notations, sauf à donner à celles-ci un autre sens par la substitution éventuelle des ω aux γ.

P, G sont les familles d'ensembles ω, γ et $\varphi(\omega)/\varphi(\gamma)$ est borné indépendamment de ω, de γ, si ω et γ sont associés : $\omega = \omega(\gamma) \supset \gamma = \gamma(\omega)$; $H(P) = H$, $H(G)$, ... sont les ensembles ponctuels i. c.φ par les familles P, G; P (E) est la famille des ω joints à E). Voici le nouveau sens des notations :

1° $\rho(E) = H[P(E)] - E.H$. Si M est étranger à $E + \rho(E)$, les ω de $P(E).P(M)$ vérifient $\varphi(\gamma)$ ou $\varphi(\omega) > \eta = \eta(E, M) > 0$.

2° $\Omega(\gamma)$ est l'ensemble ponctuel $\sum \omega'$ pour $\omega' \in P(\gamma)$ et

$$\varphi(\gamma') < a\,\varphi(\gamma) \qquad \text{si} \quad \gamma' = \gamma(\omega').$$

3° D est sans changement l'ensemble ponctuel $\sum \gamma$.

Les hypothèses sont les mêmes : 1° $\varphi[\rho(\gamma)] = 0$; 2° $\varphi[\Omega(\gamma)]^2 < b\,\varphi(\gamma)$; 3° $\varphi(D) < \infty$.

Dans la démonstration, P_n est la famille $P - \sum_1^n P(\gamma_i)$, G_n celle des $\gamma = \gamma(\omega)$ si $\omega \in P_n$. Si les γ_i sont en nombre p, $H - H.\Gamma \subset \sum \rho(\gamma_i)$. Si Γ est infinie, et si $M \in H_2$, pour un ω' de P (M) étranger à $\sum_1^N P(\gamma_i)$, $N + p + 1$ sera le rang du premier γ_i joint à ω'.

En limitant P aux ω vérifiant $\varphi(\omega) < \varepsilon_m$, on trouve

$$\varphi[H(P) - H(G)] = 0.$$

Le théorème prête à des développements (*voir* les *Observations* dans le livre cité) :

Les γ remplissent la condition de *parfaite régularité* si, quel que soit E mesurable-φ inclus dans H, et ε positif indépendant, G (E) peut être

réduit à G′ (E, ε) de façon que : 1° pour tout point M de E, il existe un $\eta = \eta(M, \varepsilon) > 0$ tel que G′ (M, ε) = G (M).G′ (E, ε) contient tous les γ de G (M) vérifiant $\varphi(\gamma) < \eta$; 2° l'ensemble E′ (ε), i. c. φ par G′ (E, ε), vérifie $\varphi(E', -E) < \varepsilon$.

Exemple. — U est l'axe des x; φ est la longueur euclidienne l; D est un intervalle ab; les γ de G sont tous les intervalles inclus dans D; E un ensemble partout dense sur D et de longueur $l(E) = l(D) - c\ (c > 0)$; G (E) = G. Enfermons E dans un système d'intervalles i_n disjoints, vérifiant

$$\sum l(i_n) - l(E) < \varepsilon < c;$$

G′ (E, ε) est l'ensemble des intervalles dont chacun est contenu dans un i_n.

Moyennant cette condition, on retrouve les théorèmes du champ linéaire. Soit $\psi(E)$ une fonction d'ensemble définie et bornée sur D, du moins pour les ensembles E mesurables-φ. Au point M de H.E, les limites du quotient $\psi(\gamma)/\varphi(\gamma)$ [$\gamma \in G(M)$, $\varphi(\gamma) \to 0$], sont les nombres dérivés supérieur, inférieur, moyens de $\psi(E)$ au point M.

a. La dérivée $\psi'(E)$ existe et est finie sur une plénitude-φ de H.

b. Si $\varphi(E)$ tend vers zéro avec $\varphi(E)$, $\psi(E) = \int_E \psi'(E)\, d\varphi$.

c. Pour $\psi(E) = \varphi(E)$ et $E \subset H$, $\varphi'(E) = 1$ sur E et $= 0$ sur H — E, à un ensemble mince-φ près.

Tout cela est purement métrique et gâté par la topologie.

Nous construirons *dans l'espace cartésien à trois dimensions* U_3 un espace V où la métrique des ensembles E sera l'*aire euclidienne* $a(E)$, et où la conception dogmatique de la fonction mesurable se montrera fausse, en même temps que la portée du théorème de Vitali sous la forme générale que nous lui avons donnée apparaîtra dans la dispersion et la complexité de chaque ensemble γ.

Dans l'espace cartésien U_r à r dimensions, la mesure $m_p(E)$ d'ordre $p < r$ d'un ensemble E est ainsi définie par Carathéodory. On englobe E dans une famille de sphères ouvertes C_r à r dimensions et de rayon inférieur à ω. On fait la somme des mesures — p des sections diamétrales des C_r par les variétés linéaires à p dimensions. On prend le minimum $\mu_p(E, \omega)$ de cette somme. On fait tendre ω vers zéro; $\mu_p(E, \omega)$ tend (sans décroître) vers la mesure extérieure $m_{p,e}$ de E. Par convention, tout ensemble fermé F est mesurable-p. En conséquence, $m_p(F) = m_{p,e}(F)$. La mesure intérieure $m_{p,i}(E)$ est la borne supérieure des $m_p(F)$ pour les $F \subset E$.

J'envisagerais la définition suivante : on considère les projections orthogonales de E sur toutes les variétés P_p linéaires à p dimensions de U_r. (On fait un changement d'axes omnirectangulaires de coordonnées, où P_p devient $x_{p+1} = x_{p+2}, \ldots, x_r = 0$, et l'on annule ces mêmes nouvelles coordonnées pour tous les points de E). Soit $P_p(E)$ cette projection. Pour que E soit mesurable-p, il faut que tous les ensembles $P_p(E)$ soient mesurables-p. Le maximum de leurs mesures pour P_p indifféremment variable dans U_r sera la *mesure-p apparente de* E *dans* U_r, soit $\mu_{pa}(E)$. On partage U_r en les cubes disjoints, semi-ouverts, $c_n\ (p_i \leqq 2^n x_i < p_i + 1)\ (i = 1, \ldots, r;\ p_i$ entiers quelconques). On fait la somme $\sum \mu_{p,a}(E.c_n)$ pour tous les c_n contenant des points de E. Quand n croît, cette somme tend par définition vers $m_p(E)$.

Il conviendrait de s'assurer que, pour chaque définition adoptée, la mesure-p est borélienne.

S_r étant une surface de Riemann à r dimensions où la distance des deux points (u_i), $(u_i + du_i)$ a pour carré $ds^2 = \sum a_{i,j}\, du_i du_j$, si l'on représente S_r dans U_k $[k = r(r+1)/2]$ par Σ_r telle que la longueur euclidienne sur Σ_r égale la longueur riemannienne sur S_r, les mesures d'ordre $p \leqq r$, euclidiennes sur Σ_r, riemanniennes sur S_r, par définition seront égales, se conservant dans toute substitution (u_i') des u_i conservant ds^2. Ayant $m_r = \int \mathrm{H}(u_i) \prod du_i$, pour avoir $\mu_{p,n}$ riemannienne, dans toute substitution u_i' on annule $r-p$ de ces variables.

Notre espace V se composant de surfaces analytiques, l'évaluation des aires n'y présente aucune difficulté. Voici les éléments indispensables à la construction et à l'utilisation de V.

Nous considérons, dans U_3, des cubes semi-ouverts, d'arêtes parallèles à celles du trièdre de coordonnées $Oxyz$ (ou $Ox_1x_2x_3$) et ne possédant aucun point dont une coordonnée est maximale pour ce cube. Celui-ci a donc un seul sommet, sur les huit du cube fermé. Les trois faces fermées opposées au sommet unique sont *étrangères* au cube.

Les cubes c_n $(n \geqq 0)$ seront $p_i \leqq 2^n\, x_i < p_i + 1$ ($i = 1, 2, 3$, les p_i entiers quelconques).

Pour chaque n, tout point M de U_3 est dans un c_n et un seul. Inversement, une suite $c_1, \ldots, c_n, \ldots$ de cubes dont chacun contient le suivant, possède en commun un point (évidemment unique), sauf si à partir d'un certain rang une face (une arête) étrangère de c_n en contient toujours une de c_{n+p} pour tout $p \geqq 1$.

1. *Classement, énumération des c_n.* — 1 *a*. Désignons par C_n le cube $-2^n \leqq x_i < 2^n$; C_n contient 8^{2n+1} cubes c_n énumérables en *une suite* F_n'; $C_n - C_{n-1}$ se décompose en cubes c_n (au nombre de 7.8^{2n}) que nous énumérons en *une suite* F_n. La succession des F_n donne une *énumération* F de cubes d_q, disjoints, dont l'ensemble reproduit U_3 et que nous appellerons cubes de *premier rang* c_n^1 $(n \geqq 0)$. Tout c_p étranger à F est contenu dans un d_q et un seul.

1 *b*. Pour décomposer un cube c_n en cubes c_{n+p} disjoints, nous utilisons les cubes $C_p(c_n)$ de même sommet que c_n et de côté $2^{-n}(1 - 2^{-p})$ pour $p \geqq 1$; $C_p(c_n) - C_{p-1}(c_n)$ est formé de cubes c_{n+p} au nombre d'environ 3.4^p. On les énumère en $F_p(c_n)$. La succession $F_p(c_n)$ donne une *suite* F (c_n), de cubes $d_q(c_n)$, disjoints, et dont la réunion est identique à c_n. Mais les trois faces étrangères d'un cube $d_q(c_n)$ sont *intérieures* à c_n. Si c_n est de rang i $(n \geqq i-1)$, les $d_q(c_n)$ sont de rang $i+1$.

2. *Décomposition de l'espace des directions.* — 2 *a*. Considérons un cube c et une sphère Σ ayant tous deux leur centre à l'origine des axes, ceux-ci étant normaux aux faces de c. Partageons en 4^n carrés égaux chacune des six faces de c et projetons radialement à partir du centre O ces carrés

sur la surface de Σ. Nous déterminons sur celle-ci un *quadrillage* composé de 6.4^n pseudo-carrés θ_n que nous énumérons en une suite λ_n. Chaque nœud appartient à quatre θ_n, à l'exception de huit nœuds communs à trois θ_n seulement. La succession des λ_n forme la suite Λ des θ_n.

Si l'on accole deux carrés, soudés par leurs quatre bords communs, puis, les ayant partagés chacun en 4^n carrés égaux, si l'on détache les deux intérieurs l'un de l'autre, en gonflant l'espace intermédiaire, on obtient par une légère déformation le quadrillage d'une sphère où tous les nœuds sont communs à quatre pseudo-carrés, sauf quatre nœuds appartenant chacun à deux carrés seulement. Il y a encore un défaut de huit carrés.

A tout cube c_n^1 de F nous faisons correspondre la projection radiale $\nu(c_n^1)$ du centre de c_n sur Σ. Si $c_n^1 = d_q$, $\nu(c_n^1)$ sera ν_q.

2 *b*. Nous considérerons ensuite et pour $z \geqq 0$ et $x \geqq 0$ d'une part, pour $z \geqq 0$ et $x \leqq 0$ d'autre part, les couples $\varkappa_n$ de pseudo-carrés (fermés) θ_n tels qu'il existe *un couple de rayons rectangulaires* de Σ aboutissant respectivement dans l'un et dans l'autre des deux θ_n composant $\varkappa_n$. Nous énumérons les $\varkappa_n$ pour les θ_n de λ_n en une liste χ_n. La succession des χ_n forme la suite X.

2 *c*. Pour l'espace des *directions* propres aux demi-droites *issues du sommet d'un cube* c_n et intérieures à ce cube, soit $\Sigma^+(c_n)$ la sphère de rayon 1, ayant son centre au sommet de c_n, et réduite à son huitième $x_i \geqq 0$ ($i = 1, 2, 3$). Nous divisons en 4^p carrés égaux chacune des trois faces étrangères de c_n et nous les projetons radialement sur $\Sigma^+(c_n)$ à partir du centre. Nous avons 3.4^p mailles $\theta_p(c_n)$, les $\theta_p(c_n)$ s'énumérent en une suite $\lambda_p(c_n)$. La succession des $\lambda_p(c_n)$ pour $p = 1, 2, \ldots$ sera $\Lambda(c_n)$.

La projection radiale du centre d'un $c_{n+p} = d_q(c_n)$ sur $\Sigma^+(c_n)$ sera notée $\nu_q(c_n)$.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) *Articles et Mémoires*, p. 765-807 et *Un demi-siècle de Notes communiquées aux Académies*, p. 275-293) et les *Observations*, p. 68-70.

(*Département de mathématiques, Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

HYDRAULIQUE. — *Calcul approché des surpressions dans le cas d'un canal de fuite en charge.* Note (*) de MM. **Léopold Escande** et **Jean Claria**.

Dans les travaux antérieurs (1) l'un de nous avait étudié les surpressions engendrées par les manœuvres d'une turbine alimentée par une conduite forcée et débitant dans un canal de fuite en charge de grande longueur qui ne comporte aucun dispositif de protection. Le débit instantané des turbines dépend des surpressions qui prennent respectivement naissance, dans les ouvrages d'amenée et de fuite, durant le régime transitoire.

Du fait de la liaison hydraulique créée par la turbine, ces surpressions réagissent directement les unes sur les autres et, de plus, influencent à chaque instant, la valeur du débit.

Une méthode spéciale tenant compte de ces éléments avait alors été mise au point pour résoudre le problème d'une façon rigoureuse.

Cependant, en pratique, où de tels cas se présentent assez rarement, on se borne parfois à calculer séparément les surpressions dans la conduite d'amenée et dans le canal de fuite, indépendamment les unes des autres.

Il nous a paru intéressant de comparer les résultats obtenus par cette méthode approchée à ceux que fournit la méthode rigoureuse rappelée ci-dessus.

Détermination des surpressions ξ dans la conduite forcée. — Négligeant les surpressions du canal de fuite, nous raisonnons comme si la hauteur piézométrique à la sortie de la turbine conservait durant le régime transitoire la valeur y'_0 correspondant au régime permanent.

Soient y_0 et $y_0 + \xi$ les hauteurs piézométriques en régime permanent d'une part, et à l'instant t, d'autre part, à l'entrée de la turbine.

La charge h sous laquelle fonctionne la turbine à l'instant t, est égale à

$$h = (y_0 + \xi) - y'_0.$$

On peut écrire en appelant ms la section utile offerte au passage de l'eau, et q le débit :

$$q = ms\sqrt{2gh}$$

ou

$$(y_0 + \xi) - y'_0 = \frac{q^2}{2gm^2s^2} = \lambda q^2,$$

$\lambda(t)$ étant une fonction du temps donnée par la loi d'action du régulateur.

La construction graphique classique de Bergeron permet alors de déterminer sans difficulté les surpressions dans le système d'amenée pour des manœuvres de fermeture ou d'ouverture des turbines.

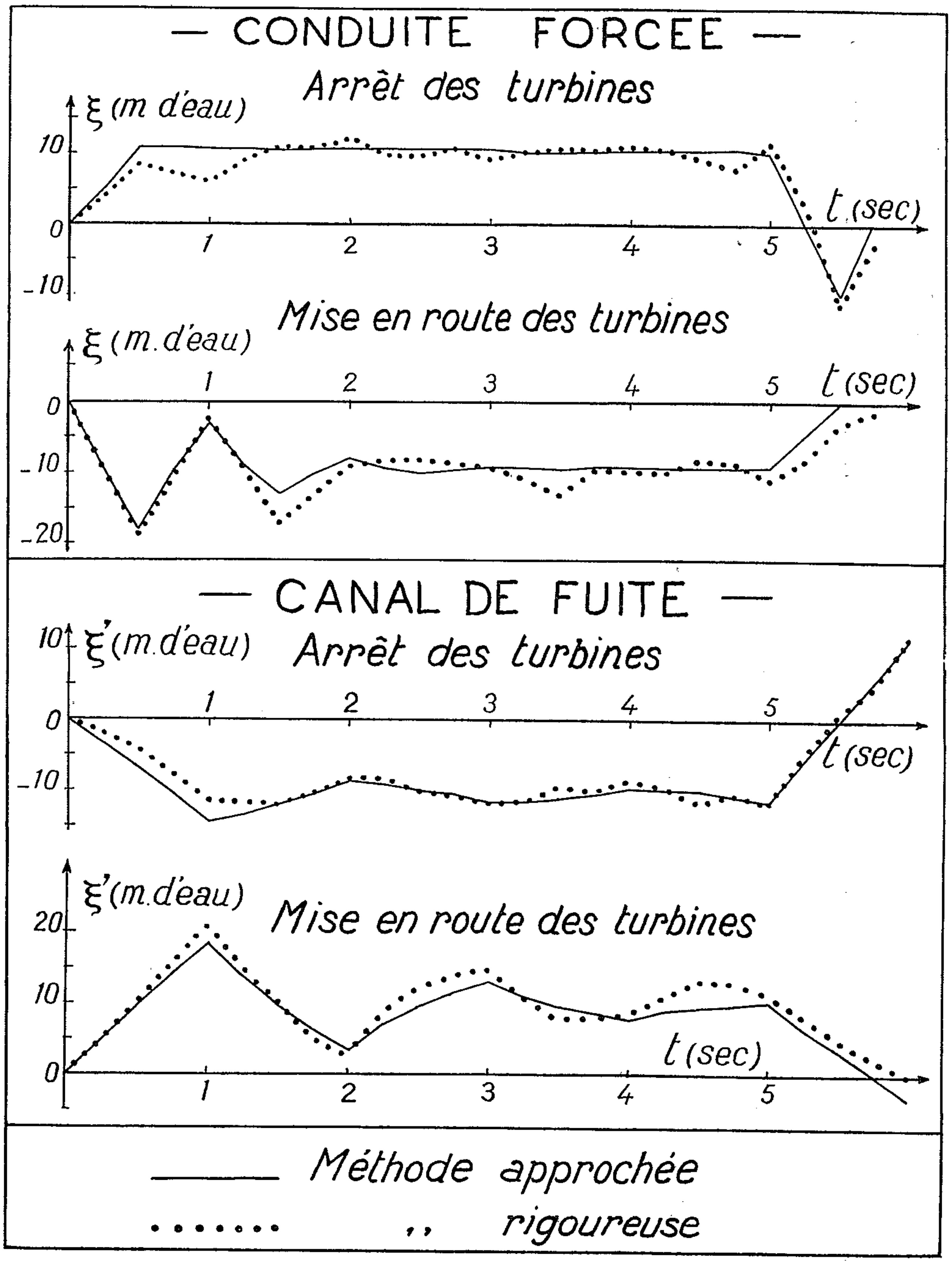
Détermination des surpressions ξ' dans le canal de fuite. — Dans ce cas, négligeant les surpressions dans la conduite, nous supposons qu'immédia-

tement à l'amont de la turbine la pression conserve la valeur constante y_0 correspondant au régime permanent.

On a alors à un instant t du régime transitoire :

$$h = y_0 - (y'_0 + \xi') = \frac{q^2}{2gm^2s^2} = \lambda q^2.$$

Dans ce cas encore la méthode graphique de Bergeron permet la détermination de ξ'.



Comparaison des résultats obtenus avec les deux méthodes. — Nous avons repris le problème traité dans notre étude antérieure [2] et nous avons déterminé, par la méthode simplifiée, les surpressions prenant naissance dans la conduite forcée et le canal de fuite, à la suite d'un arrêt et d'une mise en route des turbines.

La comparaison des résultats fournis par les deux méthodes de calcul est donnée par la figure 1 où sont tracées les variations de ξ et ξ' en fonction du temps.

On remarque qu'en ce qui concerne les surpressions maximales, la méthode approchée fournit des valeurs plus faibles, sauf dans le cas d'un arrêt des turbines dans le canal de fuite.

Le tableau suivant donne les valeurs de la surpression maximale obtenues par les deux méthodes, ainsi que les écarts correspondants.

	ξ (conduite forcée).			ξ' (canal de fuite).		
Manœuvre.	Méthode rigoureuse (m).	Méthode approchée (m).	Écarts (%).	Méthode rigoureuse (m).	Méthode approchée (m).	Écarts (%).
Arrêt turbines.	12.1	10,80	−11	−12	−14,5	+21
Mise en route turbines....	−18,9	−18	− 4,77	−20,9	18,2	−13

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) L. Escande, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 386 et *Génie Civil*, 1er-15 octobre 1944.

(2) *Loc. cit.*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la structure de divers hexahydroxystannates par spectrographie d'absorption infrarouge.* Note (*) de Mme **Thérèse Dupuis**, MM. **Clément Duval** et **Jean Lecomte.**

La préparation des hydroxystannates de zinc, cadmium, cobalt, nickel et cuivre, par voie aqueuse, s'effectue par action du stannate de sodium sur une solution d'hydroxyde métallique dans l'ammoniaque. Les spectres d'absorption infrarouge indiquent une configuration octaédrique presque régulière pour l'anion $[Sn(OH)_6]^{--}$.

Les stannates métalliques, précipités ou cristallisés à partir de solutions aqueuses, sont encore assez mal connus. Parmi eux, les sels alcalins ont fait l'objet du plus grand nombre d'études. Ils répondent à la formule globale $MSnO_3.3H_2O$, dans laquelle M représente K_2 ou Na_2.

Cependant, on admet généralement aujourd'hui que le schéma $M[Sn(OH)_6]$ représente leur structure à l'état solide. En effet, Williams et Pace (1) ont souligné l'absence totale d'eau de cristallisation dans le stannate de sodium solide; celle-ci se manifesterait vers 6 μ par une bande caractéristique de vibration de déformation, qu'on n'observe pas dans le spectre d'absorption infrarouge. D'autre part, une bande d'absorption très forte située à 3 493-3 597 cm^{-1} correspond à la vibration de valence de groupements OH liés par des ponts d'hydrogène. On peut aussi rapprocher cette bande de celle que présente à 3 440-3 480 cm^{-1} le composé $K_2[SnF_5(OH)].H_2O$ que Kriegsmann et Kessler (2) ont étudié par diffusion Raman et absorption infrarouge.

En dehors de cette région spectrale, le stannate de sodium présente une bande à 898 cm^{-1}, que Williams et Pace (1) attribuent à une vibration de déformation de OH. Enfin, au cours d'une étude sur la structure des stannates, antimoniates et tellurates alcalins en solution aqueuse, Siebert (3) estime que le domaine des bandes caractéristiques des groupements hydroxo se situe entre 900 et 1300 cm^{-1}.

Par ailleurs, on trouve dans la bibliographie mention d'un certain nombre de stannates de métaux bivalents notamment de baryum, strontium, calcium, magnésium, cuivre, nickel, cobalt, plomb [(4), (5), (6)], manganèse, fer (7). On les obtiendrait par échange d'ions entre un chlorure métallique et un stannate alcalin en solution aqueuse. On peut noter que, dès 1905, Belluci et Parravano (6) proposaient la formule octaédrique $M[Sn(OH)_6]$ pour les stannates de plomb, baryum, calcium, strontium, aussi bien que pour ceux de sodium et potassium.

Tous les essais, que nous avons tentés afin de préparer les stannates alcalino-terreux, sont restés infructueux. Si l'on opère à l'air libre, la solution de stannate très alcaline, utilisée pour la précipitation, absorbe rapidement le gaz carbonique, et c'est le carbonate alcalino-terreux qui se dépose de

préférence. Si l'on effectue les préparations parfaitement à l'abri du gaz carbonique de l'air, c'est l'hydroxyde alcalino-terreux, exempt de carbonate, qui se forme; on peut facilement l'identifier à l'aide de son spectre d'absorption infrarouge. Dans le cas du strontium par exemple, une étude récente [6] de l'hydroxyde et de ses hydrates nous a montré immédiatement qu'il s'agissait d'un précipité de monohydrate $Sr(OH)_2.H_2O$.

En ce qui concerne les stannates des autres métaux bivalents, obtenus par double décomposition, on n'avait que fort peu de données jusqu'à ces dernières années. On leur attribuait cependant parfois la formule $MSnO_3.n\text{-}H_2O$. Tout récemment pourtant, Strunz et Contag [7] ont établi, par rayons X, la structure de l'hexahydroxystannate de fer II, $Fe[Sn(OH)_6]$, qu'ils ont préparé en atmosphère inerte. Ils notent que les hydroxystannates de fer II, manganèse II, cobalt, magnésium et calcium possèdent une symétrie cubique, et montrent un spectre de poudre analogue à celui du germanate de fer correspondant.

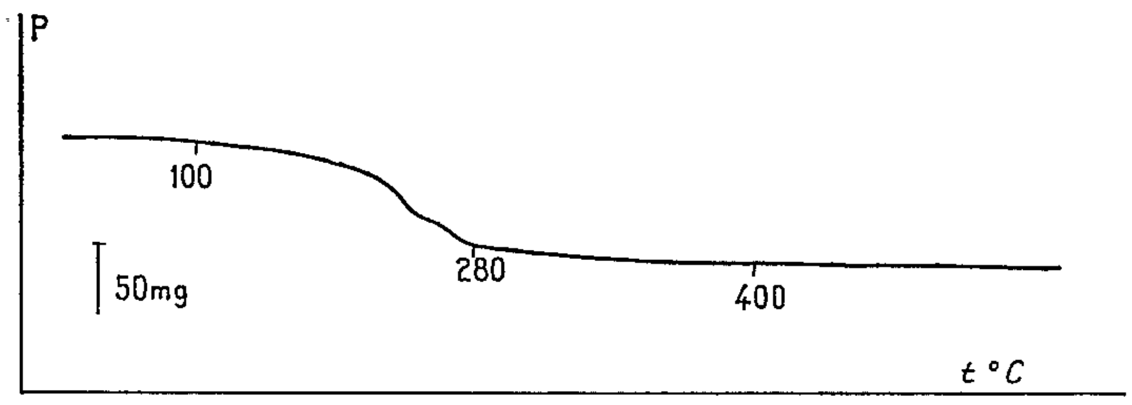
Toutes les tentatives de préparation des stannates de magnésium, zinc, cadmium, nickel, cobalt, cuivre et manganèse, que nous avons effectuées à l'abri de l'air, en ajoutant à une solution du chlorure métallique (à un pH voisin de 4) une solution obtenue en attaquant SnO_2 ou l'acide stannique par la potasse, nous ont donné des précipités de composition variable. L'examen des courbes de thermolyse et des spectres d'absorption infrarouge des produits recueillis après filtration et lavage, montre qu'il ne s'agit pas de stannates hydratés, mais essentiellement de produits d'adsorption de l'acide stannique. En versant la solution de chlorure métallique, légèrement acide, dans la solution de stannate alcalin, l'acide stannique précipite en même temps qu'il y a formation d'hydroxyde métallique ou de sels basiques du métal utilisé. L'ensemble forme une masse gélatineuse, qui perd de l'eau par chauffage d'une manière continue jusqu'à 980° au moins. Ces essais nous ont conduits à opérer la précipitation à un pH constant et maintenu à une valeur élevée pour éviter la formation d'acide stannique. Les métaux, dont l'hydroxyde est soluble dans un excès de base, conviennent à cette préparation. Nous avons donc utilisé des solutions de sels métalliques complexés dans l'ammoniaque.

Préparation des hydroxystannates de zinc, cadmium, cobalt, nickel et cuivre. — Ces stannates se laissent isoler à l'état très pur, en ajoutant à la solution de chlorure métallique un excès d'ammoniaque suffisant pour redissoudre l'hydroxyde formé, puis en versant, dans la liqueur claire ainsi obtenue, une solution de stannate de sodium commercial. Il se forme aussitôt un précipité blanc pour le cadmium et le zinc, bleu pâle pour le cuivre, rose pâle pour le cobalt et vert pâle pour le nickel. Il ne peut s'agir, dans ce cas, de l'hydroxyde ou du carbonate métallique, car le pH de la solution ne s'abaisse pas au-dessous de 12. Le carbonate de sodium, qui souille parfois le stannate de sodium commercial, n'est pas entraîné comme

le confirment les spectres d'absorption infrarouge des produits ainsi préparés. Après filtration sur filtre de Gooch et lavage à l'eau ammoniacale, le précipité séché à l'air sec est pulvérulent.

1. *Examen des courbes de thermolyse des poudres obtenues.* — Les courbes de thermolyse de ces produits, effectuées à une vitesse de 300°/h, montrent que les composés obtenus atteignent un poids constant dès 300° pour le cuivre, 400° pour le zinc et 500° pour le cobalt, le nickel et le cadmium. Après une première perte de poids de la température ordinaire jusqu'à 100-150° environ, où l'on observe quelquefois un palier oblique, il se produit un départ d'eau rapide jusqu'à 280°, plus lent ensuite.

En maintenant ces produits à 100°, la courbe de thermolyse, enregistrée en fonction du temps, indique qu'ils atteignent, au bout de 1 h, un poids constant et le conservent ensuite. Pour le produit ainsi préparé, un nouvel enregistrement de la variation de poids en fonction de la température, à raison de 150°/h, montre cette fois, après un court palier horizontal,



Courbe de thermolyse de l'hydroxystannate de zinc 150°/h.

une seule perte de poids qui se produit depuis 100° jusqu'au palier final; celui-ci débute vers 500° et se prolonge jusqu'à 900° au moins (*fig.* 1). Cette perte correspond à l'élimination de 3 mol d'eau, quand il subsiste 1 mol de stannate anhydre $MSnO_3$, résidu supposé de la thermolyse à 600°.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons d'ailleurs analysé le résidu obtenu à 500°, après l'avoir dissous dans l'acide chlorhydrique dilué. Tous les produits, obtenus par thermolyse au-dessous de 600°, se dissolvent instantanément dans l'acide dilué. Au contraire, le résidu porté au-delà de 800° devient insoluble dans tous les acides même concentrés. Il s'est alors dissocié en formant l'oxyde SnO_2 non attaqué par les acides.

Dans les solutions obtenues par solubilisation, on effectue la précipitation de l'hydroxyde stannique et l'on pèse après calcination l'oxyde SnO_2. La composition des résidus, formés à 500°, correspond exactement à la formule $MSnO_3$. Les produits de départ (séchés à 100°) correspondaient donc à la composition $MSnO_3.3H_2O$.

2. *Interprétation des spectres d'absorption infrarouge.* — Nous avons enregistré, à l'aide de trois spectrographes Perkin-Elmer à simple et double faisceau équipés de prismes en fluorure de calcium, chlorure de sodium et bromure de césium suivant la région explorée, les spectres d'absorp-

tion infrarouge, entre 2 et 33 μ, des cinq stannates isolés au moyen des méthodes précédentes (hexahydroxystannates de zinc, cadmium, cobalt, nickel et cuivre). Les cuves sont confectionnées avec la poudre sèche ou mélangé, soit à de la vaseline, soit à de l'hexachlorobutadiène, et placée entre deux lamelles convenables.

Les spectres des cinq stannates étudiés sont très semblables entre eux; les bandes d'absorption qu'ils présentent sont inscrites dans le tableau ci-dessous et comparées à celles du stannate de sodium $Na_2[Sn(OH)_6]$ [1].

Pour une structure du type $M[Sn(OH)_6]$, on peut admettre, suivant la théorie de Werner, une configuration octaédrique régulière pour l'anion. Les atomes d'oxygène sont placés autour de l'atome d'étain aux sommets d'un octaèdre régulier. La présence de groupements OH doit amener une déformation de l'octaèdre par l'apparition de liaisons OH...O, qui peuvent se former d'un groupement à l'autre.

Si l'on considère, en première approximation, dans la molécule de stannate, d'une part les vibrations de l'octaèdre ayant pour centre l'atome d'étain et, d'autre part, les oscillations des radicaux —OH, on peut s'attendre à trouver, pour ces dernières, trois bandes d'absorption actives en infrarouge. Parmi les 15 vibrations possibles de l'octaèdre régulier, 2 seulement sont actives en absorption infrarouge, si l'on considère les groupements OH comme ponctuels. La formation de liaisons par pont d'hydrogène peut modifier la symétrie et faire apparaître un nombre de bandes plus grand pour les vibrations propres de l'octaèdre. De plus, il faut tenir compte du couplage possible des vibrations des oxhydriles.

Tableau des nombres d'onde (en cm^{-1}) *des hydroxystannates.*

$Zn[Sn(OH)_6]$........	371	323	760-745	1140	1335	3095-3160
$Cd[Sn(OH)_6]$........	370	321	744-812	1135	1375	3105-3205
$Co[Sn(OH)_6]$........	390	334	745-840	1175	1375	3050-3160
$Ni[Sn(OH)_6]$........	370	332	785-850	1187	1340	3120-3260
$Cu[Sn(OH)_6]$........	371	332	725-845	1145	1300	3090
$Na_2[Sn(OH)_6]$.......	-	-	898	-	-	3493-3597

En premier lieu, tous ces spectres, comme celui du stannate de sodium [1], n'absorbent pas dans la région de 6 μ, domaine de la vibration de déformation de la molécule d'eau. Par contre, dans la région de 3 μ, domaine des vibrations de valence du groupement OH, tous les stannates étudiés présentent une bande très forte, généralement double, située entre 3 000 et 3 260 cm^{-1} suivant le métal. Cette bande correspond à la vibration de valence de groupements OH très fortement liés par liaisons hydrogène. Dans le cas du sel de sodium, on relève cette bande vers 3 530 cm^{-1}. Son déplacement est alors moins grand par rapport à la bande de OH libre ($\nu = 3\,700$ cm)$^{-1}$, et correspond à une liaison beaucoup moins forte.

Vers les plus faibles nombres d'onde, nous trouvons une bande forte et assez étroite vers 1150 cm^{-1}, c'est-à-dire dans le domaine des vibrations de déformation plane du radical —OH. Dans le spectre du stannate de sodium, la bande attribuée à OH est située à 898 cm^{-1} ([1]). Elle se déplace vers les plus grands nombres d'onde quand la force de la liaison hydrogène augmente, contrairement à la vibration de valence.

De même, pour la vibration de déformation gauche située vers 370 cm^{-1} dans le spectre de divers hydroxydes métalliques ([9]), sa fréquence augmente avec la force de la liaison. Dans le cas des stannates envisagés, on peut attribuer la forte bande située vers 530 cm^{-1} à la vibration de déformation γ (OH) antisymétrique.

Envisageons maintenant les oscillations de l'octaèdre ayant pour centre l'atome d'étain. Dans d'autres complexes hexacoordonnés étudiés par absorption infrarouge, on rencontre une bande de coordination de l'édifice souvent située vers 800 cm^{-1}. C'est le cas d'un certain nombre de complexes amminés ([10]). Pour le composé $K_2[SnF_6]$, on la trouve à 620 cm^{-1} ([2]).

Tous les hydroxystannates présentent dans la région de 700-800 cm^{-1} une bande double assez forte attribuable à une vibration de valence de la liaison Sn—O dans l'octaèdre.

Enfin, vers 380 cm^{-1} apparaît, de manière constante, une bande assez forte probablement due, elle aussi, à une vibration de l'octaèdre $Sn(OH)_6$. Sato et Okawara ([11]) étudiant des composés organiques de l'étain attribuent, dans l'infrarouge lointain, une absorption vers 380 cm^{-1} à une bande de coordination de la liaison Sn—O. Il existe encore très peu d'études sur les composés de l'étain dans cette région spectrale. Les stannates anhydres de composition $MSnO_3$, obtenus par chauffage des hydroxystannates correspondants, ne présentent pas de bandes d'absorption au-dessus de 660 cm^{-1} comme on pouvait s'y attendre en raison du poids atomique élevé de l'étain. En dehors d'une forte absorption à 654 cm^{-1}, on relève également une bande moyenne à 370 cm^{-1}, mais la déshydratation par chauffage des hydroxystannates s'accompagne d'une décomposition partielle, à poids constant, des stannates anhydres avec apparition d'oxyde d'étain. Ce dernier est décelé facilement par l'apparition des bandes caractéristiques de SnO_2 à 340, 475 et 620 cm^{-1} ([12]). La présence de cet oxyde gêne beaucoup l'interprétation des spectres des stannates du type $MSnO_3$, et, par suite, l'attribution des bandes de la liaison Sn—O.

En conclusion, les spectres d'absorption infrarouge des hydroxystannates de zinc, cadmium, cobalt, nickel et cuivre sont en bon accord avec une structure octaédrique déformée par de fortes liaisons correspondant à des ponts d'hydrogène.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

([1]) R. L. Williams et R. J. Pace, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4143.
([2]) H. Kriegsmann et G. Kessler, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 318, 1962, p. 277.

([3]) H. SIEBERT, *Angew. Chem.*, 73, n° 13, 1961, p. 470.
([4]) A. MOBERG, *Liebigs Ann.*, 44, 1842, p. 261.
([5]) A. DITTE, *Ann. Chim. Phys.*, (5), 27, 1882, p. 145.
([6]) I. BELLUCCI et N. PARRAVANO, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 45, 1905, p. 142.
([7]) H. STRUNZ et B. CONTAG, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 601.
([8]) T. DUPUIS, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 405.
([9]) C. CABANNES, *Ann. Chim.*, 5, 1960, p. 945.
([10]) R. DUVAL, C. DUVAL et J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5e série, 14, 1947, p. 1048.
([11]) H. SATO et R. OKAWARA, *Intern. Symp. on Molecular Structure and Spectroscopy*, Tokyo, 10-15 septembre 1962.
([12]) T. DUPUIS, *Mikrochim. Acta*, 5, 1962, p. 973.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Paris, Laboratoire de Recherches microanalytiques* et *Laboratoire de Recherches physiques, Département Infrarouge, Sorbonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Progrès en synthèse totale stéroïde.* Note (*) de MM. **Léon Velluz, Gérard Nominé, Gaston Amiard, Vesperto Torelli** et **Jean Cérède.**

L'examen des protocoles de la synthèse totale stéroïde serait incomplet s'il ne se référait, en dernier appel, aux activités de production qu'impose le mouvement thérapeutique contemporain. Lorsqu'en octobre 1961 ([1]), nous rendions compte des premiers faits pratiques dans ce domaine, il était encore trop tôt pour préciser les lignes générales de cette dernière épreuve.

Si satisfaisante que fut, à cet égard, la concordance entre les données sur faible échelle et les résultats en atelier qui nous conduisirent à près de 500 kg d'hormone folliculinique pure, entièrement synthétique, il apparut très vite que les cheminements adoptés se heurtaient du point de vue économique à l'aspect linéaire de l'élaboration. La nécessité se fit jour d'une séquence *convergente* répondant aux caractères que l'un de nous avait déjà fixés ([2]). Ainsi fut mise sur pied l'actuelle progression qui fait l'objet de cette Note.

1. Différents auteurs [([3]), ([4])] avaient déjà réalisé une élaboration du squelette stéroïde selon le type descendant, c'est-à-dire dans l'ordre D → C → B → A, en utilisant au départ un cycle D-homo, hexagonal, qui évitait la configuration C/D-cis réputée comme la plus stable chez les perhydroindanes. Cette dernière opinion avait été confirmée en dehors de nous lors d'une étude préliminaire ([5]) sur un intermédiaire présentant un cycle pentagonal. Mais on savait aussi qu'une telle voie impliquait la rétrogradation ultime du cycle D-homo, opération régulièrement désastreuse en fin de synthèse.

C'est pour éviter un tel écueil qu'ayant voulu tenter à notre tour une élaboration du même type, nous avons utilisé au départ un cycle D pentagonal en suivant le schéma ci-contre. Notre choix reposait sur l'idée que l'hydrogénation catalytique de la double liaison d'un acide bicyclique de type (II) pourrait fournir en quantité prépondérante le stéréoisomère (III), à jonction C/D-trans.

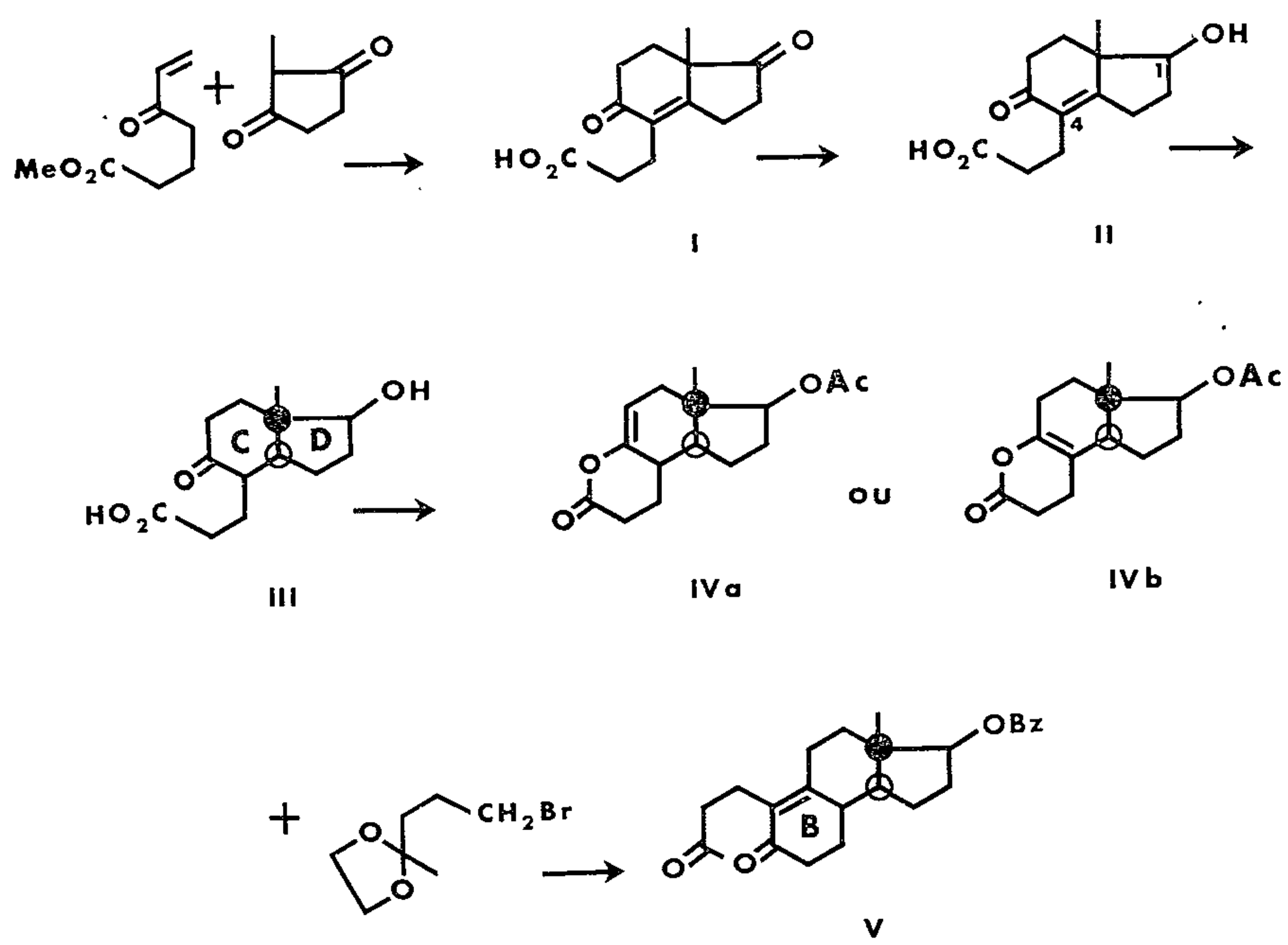
L'expérience a confirmé que, contrairement à ce qui avait été supposé jusque-là, notre prévision était fondée. Une observation dans le même sens vient par ailleurs d'être fournie tout récemment, postérieurement à nos résultats ([6]). Il faut donc en conclure que la stéréospécificité de l'hydrogénation dépend ici non seulement de la présence d'un groupe β-hydroxylé en 1 mais surtout de celle d'une chaîne latérale en 4.

La nouvelle synthèse issue de cette possibilité d'accès à une structure trans-hydroindanique présente d'emblée plusieurs avantages :

— la simplicité améliore le rendement des réactions;

— la présence d'une fonction acide carboxylique dès le premier intermédiaire (I) autorise un dédoublement optique précoce, condition que nous avons soulignée ([7]);

— déjà très net à l'origine, le caractère convergent de la séquence se confirme par la possibilité finale d'utilisation des lactones énoliques (IV) pour insérer en un seul temps les éléments nécessaires à l'élaboration des cycles B et A.



2. Les opérations se résument en bref comme suit :

a. On condense le 5-oxo 6-hepténoate de méthyle ([8]) avec le 2-méthyl 1.3-dioxocyclopentane ([9]) par chauffage au reflux en toluène en présence de pyridine ([10]). Par action de l'acide chlorhydrique 5 N on crée la double liaison et hydrolyse la fonction ester. On réalise ainsi pratiquement en un stade la synthèse de l'acide éthylénique dicétonique racémique [(I), F 127°, $\lambda_{max} = 249$ mμ avec $\varepsilon = 11\,250$ (en éthanol)].

Le dédoublement de l'acide (I) en ses antipodes optiques est obtenu par cristallisation fractionnée des sels d'éphédrine en benzène. C'est l'énantiomorphe dextrogyre (F 143°, $[\alpha]_D + 242°$ en acétone, $\lambda_{max} = 248$ mμ avec $\varepsilon = 10\,850$ en éthanol), issu du sel le moins soluble, qui correspond à la série naturelle.

b. La fonction cétonique en 1 est réduite sélectivement et stéréospécifiquement par l'hydroborure de sodium en acide éthylénique céto-

lique (II) qu'on sépare sous forme d'hydrate (F vers 100°, $[\alpha]_D + 31°$ en acétone, $\lambda_{max} = 248$ mμ avec $\varepsilon = 12\,900$ en éthanol).

L'hydrogénation catalytique au palladium en alcool aqueux conduit à l'acide cétolique C/D-trans [(III), F 153°, $[\alpha]_D + 12°$ en éthanol].

Le chauffage en anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium, fournit, en quantité largement prépondérante, la lactone énolique [(IV *a*), F 118°, $[\alpha]_D + 73°$ en chloroforme]. Par le chlorure d'acétyle, on obtient un mélange plus riche en isomère (IV *b*). Les structures respectives de ces lactones isomères ont été établies par l'analyse physique (N. M. R.).

c. La condensation en tétrahydrofuran du dérivé magnésien du 1-bromo 4.4-éthylènedioxypentane [11] sur les lactones énoliques (IV), le traitement par la potasse méthanolique pour crocheter le cycle B, l'hydrolyse acétique de la fonction cétal et la benzoylation de l'hydroxyle fournissent en définitive le benzoate de l'hydroxydione tricyclique (V), décrite précédemment et qui autorise en particulier un passage facile aux 19-nor-stéroïdes [12] et aux hormones folliculiniques [13].

Ainsi que nous l'avons déjà rappelé [14], l'étude des différentes structures intermédiaires ici mentionnées a trouvé l'aide la plus substantielle dans les mesures de dichroïsme circulaire optique qui furent instituées pour la première fois en 1960, dans notre laboratoire, à l'aide du dispositif origina de MM. Grosjean et Legrand [15].

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) L. Velluz, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1643.

(2) L. Velluz, *L'Industrie nationale*, 1959, p. 71.

(3) N. K. Chaudhuri et P. C. Mukharji, *J. Indian Chem. Soc.*, 33, 1956, p. 81.

(4) P. Wieland, H. Ueberwasser, G. Anner et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 376, 646 et 1231.

(5) C. B. C. Boyce et J. S. Whitehurst, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 4547.

(6) H. Smith, G. A. Hughes et B. J. Mc Loughlin, *Experientia*, 19, 1963, p. 177.

(7) L. Velluz, G. Nominé et J. Mathieu, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 725.

(8) L. B. Barkley, W. S. Knowles, H. Raffelson et Q. E. Thompson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4111.

(9) Ce produit a été décrit par M. Orchin et L. W. Butz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2296 et par J. J. Panouse et Ch. Sannié, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1036. Nous l'avons préparé par une autre voie qui sera publiée ultérieurement.

(10) J. J. Panouse et Ch. Sannié, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1429.

(11) C. A. Grob et R. Moesch, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 728.

(12) L. Velluz, G. Nominé, J. Mathieu, E. Toromanoff, D. Bertin, J. Tessier et A. Pierdet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1084.

(13) L. Velluz, G. Nominé, J. Mathieu, E. Toromanoff, D. Bertin, M. Vignau et J. Tessier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1510.

(14) L. Velluz, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 969.

(15) M. Grosjean et M. Legrand, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2150.

(35, *boulevard des Invalides, Paris*, 7e.)

PROTISTOLOGIE. — *Remarques sur la morphologie comparée des Ciliés Trichostomatida.* Note (*) de M. **Emmanuel Fauré-Fremiet.**

1. La classification des *Ciliata* proposée par Bütschli (1889) oppose au groupe des *Gymnostomata*, sous la dénomination de *Trichostomata*, l'ensemble des autres Ciliés. Mais, revenant aux quatre subdivisions définies par Stein (1867), nombre d'auteurs ([1]) ont ultérieurement réduit le contenu du « taxon » *Trichostomata* à celui d'un groupe (ordre ou s-ordre) de Ciliés Holotriches (Calkins, 1926 ; Kahl, 1935; etc.). La connaissance exacte des organisations ciliaires apportée plus récemment par les techniques de B. Klein, Chatton et Lwoff, J. v. Gelei, devait conduire à une nouvelle révision (Fauré-Fremiet, 1949, 1950, 1962; Gelei, 1952; Corliss, 1956, 1959, 1961) ; celle-ci permet de caractériser l'ordre des *Trichostomatida*, par un type structural fondamentalement prostomien, et par la présence d'une invagination vestibulaire prébuccale dans laquelle pénètrent les extrémités antérieures de toutes ou de quelques-unes des cinéties méridiennes.

2. La précédente interprétation de l'ordre *Trichostomatida* restreint le contenu que lui assignent Kahl (1935), Kudo (1950), Doflein et Reichenow (1953), Hall (1953), Hawes *in* McKinnon (1961), etc. Mais cet ordre réunit encore (Corliss, 1956, 1961) 16 familles groupant plus de 250 espèces. Parmi celles-ci on reconnaît des structures assez diverses pour évoquer l'idée d'un rassemblement artificiel de formes quelque peu disparates ; Kahl note que son s-ordre *Trichostomata* présente les caractères d'un « Sammelgruppe » ; la même constatation conduit Corliss (1956, 1961) à envisager l'origine polyphylétique probable des *Trichostomatida* « a rather heterogeneous group of families » ; cette opinion est adoptée par Stout (1960).

La nature polyphylétique de cet important ensemble de Ciliés Holotriches peut admettre plusieurs interprétations : la structure caractéristique des *Trichostomatida*, c'est-à-dire la présence, au niveau de l'aire orale, d'une ciliature vestibulaire somatique et non d'une ciliature proprement buccale, a pu se réaliser, soit par convergence à partir de formes prostomiennes différentes et sans lien immédiat de parenté ; soit encore par l'évolution simplificatrice et régressive de quelque forme hyménostome, conduisant à la disparition de toute ciliature proprement buccale. Mais il reste encore possible que l'attribution du caractère trichostome aux représentants de telle ou telle famille de Ciliés résulte d'une simple apparence, la structure réelle de ces Infusoires étant, soit insuffisamment connue, soit faussement interprétée.

3. Les caractères trichostomiens apparaissent discutables faute d'observations suffisamment précises en ce qui regarde les Ciliés appartenant aux familles suivantes :

Fam. *Microthoracidæ*, Wrzesniowski, 1870 (Syn. *Leptopharyngidæ* Kahl, 1926 ; *Trichoderidæ* Strand, 1942 ; *Trichopelmidæ* Kahl, 1931 ou mieux *Trichopelmatidæ* Corliss, 1961) : cette famille exige un nouvel et important effort de recherches selon Corliss (1961) qui transfère le genre *Pseudomicrothorax* Mermod parmi les *Hymenostomatida* (tandis qu'il me semble, par contre, étroitement apparenté aux *Cyrtophorina*) et qui exclue le genre *Leptopharynx* Mermod (= *Trichopelma* Levander).

Fam. *Entorhipidiidæ* Madsen, 1931 : Berger (1961) et Corliss (1961) considèrent les Ciliés appartenant aux genres *Entorhipidium*, *Biggaria* et *Entodiscus* comme des Hyménostomes dont la morphologie est insuffisamment précisée.

Fam. *Cyathodiniidæ* da Cunha, 1914 : la structure des *Cyathodinium* et leur mode de bipartition (Scott Lucas, 1932) suggèrent de rattacher ces Ciliés commensaux du cœcum des Cobayes aux Oligotriches (Corliss, 1961, p. 131).

Fam. *Blepharocorythidæ* Hsiung, 1929 : De nouvelles précisions sur la morphologie de ces Ciliés du tube digestif des Ruminants et du Cheval sont nécessaires pour définir leurs affinités.

Fam. *Conidiophryidæ* Kirby, 1941 (= *Pilisuctoridæ* Chatton et Lwoff, 1934) : Les caractères trichostomiens des remarquables Ciliés du genre *Conidiophrys* Chat.-Lw. ne sont pas évidents ; les deux champs ciliaires 6 et 4 et la ciliature dérivée dite buccale évoquent la structure fondamentale des *Chlamydodontidæ* (*Cyrtophorina*).

4. La position systématique des genres et espèces suivants reste indéterminée :

Genre *Grandoria* Corliss, 1961 (= *Lagenella* Grandori, 1934) : Tandis que les Grandori rattachent cet énigmatique Cilié aux Gymnostomes hypostomiens de Schewiakoff, Kahl, 1935, p. 829, le considère comme un Trichostome; Corliss (1961) accepte provisoirement ce classement en attendant de nouvelles données sur la structure de l'espèce *G. aculeata*.

Genre *Sigalasia* Delphy, 1938 : La description de ce Cilié est inconsistante et totalement inutilisable pour caractériser un genre et une espèce, comme pour définir leur position systématique.

Genre *Sulcigera* Gajewskaja, 1933 : Curieuse espèce du lac Baïkal, *S. comosa* Gaj. reste énigmatique.

Genre *Woodruffia* Kahl, 1930 : Gelei (1954) a discuté la position de ce Cilié parmi les *Colpodidæ* et tend à le rattacher aux *Heterotrichida*. Sans impliquer une telle conclusion, les observations de Prelle (1963) conduisent à penser que *W. metabolica* Johnson et Larson n'est pas un Trichostome typique comme il est le plus souvent admis.

5. Dans l'état actuel de nos connaissances, on doit retenir dans l'ordre des *Trichostomatida*, d'une part, six famillles groupant surtout des Ciliés libres, soit : *Coelosomididæ* Corliss, 1961 ; *Plagiopylidæ* Schewiakoff, 1896 ; *Trichospiridæ* Kahl, 1926 ; *Colpodidæ* Ehrb. 1838 ; *Marynidæ* Poche, 1913; *Trimyemidæ* Kahl, 1933; et d'autre part, quatre familles de Ciliés commensaux du tube digestif chez des Échinodermes, des Batraciens et des Mammifères, soit : *Balantidiidæ* Reichenow, 1929 ; *Isotrichidæ* Bütschli, 1887 ; *Paraisotrichidæ* da Cunha, 1917 ; *Thyrophylaxidæ* Berger, 1961.

6. Les formes primitives de *Trichostomatida* doivent être cherchées chez des Ciliés de forme simple, tels que les Gymnostomes prostomiens; mais cette remarque conduit à la nécessité d'une révision de la famille des *Holophryidæ* Perty 1852 et de quelques genres tels que *Holophrya* Ehrb., *Bursellopsis* Corliss, 1961 (pour *Bursella* Schmidt, 1920); *Coelosomides* Anigstein, 1912; *Enchelys* Hill, 1752; *Chænea* Quennerstedt, 1867; *Plagiocampa* Schew., 1893; *Pseudoprorodon* Blochmann, 1886; *Prorodon* Ehrb., 1833; *Urotricha* Clap. et L., 1857, etc. Cette révision ne saurait trouver sa place ici, et l'on remarquera seulement que, parmi les Gymnostomes prostomiens précités, on peut distinguer trois types de structure.

Chez quelques espèces du genre *Holophrya*, aucune structure intracytoplasmique n'apparaît au-dessous de l'aire buccale; il en est de même chez *Bursellopsis* et *Coelosomides* qui montrent la réalisation d'un vestibule cilié par invagination de l'aire buccale. De ce fait, ces deux genres se situent à l'origine des *Trichostomatida* au sens restreint de cette dénomination.

Chez d'autres espèces classées dans le même genre *Holophrya* et dans les genres voisins *Enchelys*, *Chænea*, *Pseudoprorodon* ([2]), etc. il existe au-dessous de l'aire buccale, qui ne s'invagine pas, un faisceau de toxicystes; ces formes se situent à l'origine des diverses séries de Ciliés *Rhabdophorina*.

Enfin, les *Prorodon* et les *Urotricha* possèdent au-dessous de l'aire buccale une armature pharyngienne, la « nasse », constituée par un faisceau tubulaire de baguettes protéiques dites némadesmes. Les espèces constituant ces genres apparaissent comme les premiers éléments des longues et curieuses séries de Ciliés *Cyrtophorina*.

7. Un Cilié Trichostome tel que *Breslaua vorax* subit, entre deux divisions, les variations morphologiques importantes qui réalisent, à partir d'un état simplifié, la forme complexe, asymétrique et torse, qui caractérise cette espèce. L'analyse de ces transformations périodiques conduit Stout (1960) à rechercher par quels mécanismes, dans la famille des *Colpodidæ*, les diverses formes spécifiques peuvent dériver les unes des autres, ou les unes et les autres, d'une forme prostomienne primitive. La figuration comparée de ces formes en coordonnées cartésiennes, selon la méthode utilisée par d'Arcy Thompson, apporte, à cet égard, des données suggestives permettant d'aborder les problèmes de phylogenèse. Les facteurs de diver-

sification morphologique paraissent cependant plus complexes que ne l'indiquent les conclusions de Stout, et l'on doit distinguer à cet égard :

a. l'effet de courbure provoqué par la croissance allométrique des cinéties méridiennes opposées soit dans le sens dorso-ventral, soit dans un sens latéral ;

b. l'effet de spiralisation provoqué par un accroissement des cinéties méridiennes plus grand que ne le permet l'allongement du corps, ce qui les oblige à s'incurver ; et orienté par la structure asymétrique et polarisée des cinéties (desmodexie), laquelle peut imposer le sens de la torsion ;

c. les effets de réduction et de déplacement de l'invagination vestibulaire tels que les cinéties qui ne participent plus à cette invagination s'affrontent sur une ligne de suture polaire apicale plus ou moins longue.

La combinaison de ces différents effets a permis une large diversification à partir de formes primitives dont la structure fondamentale comporte une certaine plasticité.

8. Chez les *Plagiopyla* et les *Sonderia* la face aplatie sur laquelle s'allonge transversalement la dépression vestibulaire est considérée par Kahl (1928, 1931) et par Kirby (1934) comme la face ventrale de l'individu ; après avoir adopté la même interprétation (Fauré-Fremiet, 1950), il m'a semblé plus logique de caractériser la face ventrale par la position du cytostome proprement dit ; la face dorsale de ces Ciliés devient alors la face gauche et la ventrale la face droite (Fauré-Fremiet et Tuffrau, 1955). En fait, la logique apparente de cette manière de voir n'ajoute rien à nos connaissances sur la morphologie comparée des *Trichostomatida* et risque d'y introduire quelque confusion, c'est pourquoi elle est abandonnée ici.

9. Chez les *Plagiopylidæ* (*Plagiopyla* et *Sonderia*) le cytostome proprement dit est situé au fond de l'extrémité gauche de la dépression vestibulaire qui coupe transversalement la partie antérieure de la face ventrale. On dira que ces formes sont léiostomes. Le caractère léiostome se reconnaît chez les *Marynidæ*, (*Mycterothrix*, *Maryna*) et, moins accentué, chez *Conchostoma* (Fauré-Fremiet, 1962).

Chez les *Colpodidæ* l'allongement allométrique des cinéties et leur spiralisation asymétrique font basculer la dépression vestibulaire ; une première étape de cette transformation serait clairement montrée par les *Woodruffia* si la position taxonomique de ces espèces n'était remise en question par les recherches de Prelle (1963) ; les stades plus avancés, accompagnés d'une réduction vestibulaire, caractérisent les genres *Bryophrya*, *Colpoda*, *Tillina*, *Breslaua* chez lesquels les changements d'orientation subis par le vestibule repoussent le cytostome vers la droite. Ces formes seront dites dexiostomes, et ce caractère dexiostome se retrouve chez les genres *Kalometopia* Bramy (1962) et *Trimyema* Lackey (Fauré-Fremiet, 1962).

Notons, d'autre part, que chez divers *Trichostomatida* le cytostome occupe une position médiane à peu près longitudinale, en sorte que, par rapport

aux formes précédentes, on devrait les dire orthostomes ; telles sont quelques espèces du genre *Sonderia* caractérisées par une dépression vestibulaire circulaire ([3]) ; *Trichospira dextrorsa* Roux qui présente le même caractère ; *Bursostoma bursaria* Vörösvary (1950) dont la strcture est insuffisamment précisée; diverses espèces parasites enfin représentant les genses *Balantidium* (*voir* Fauré-Fremiet, 1955) *Isotricha* et *Paraisotricha*.

10. Les caractères léiostome, dexiostome ou orthostome présentés par les diverses formes de Ciliés *Trichostomatida* n'ont pas de signification taxonomique; ils témoignent seulement de la plasticité du type structural qui caractérise ces Ciliés.

Si l'on considère ce type structural dans un sens exclusif et par conséquent restreint, il apparaît que l'ordre des *Trichostomatida* est moins hétérogène que certaines confusions ne le laissent penser, et qu'il représente une série évolutive parallèle à celle des *Rhabdophorina* et à celle de *Cyrtophorina*.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

([1]) J. Berger, *J. Protozool.*, 7, (suppl.), 1960, p. 17.

J. Berger, *J. Protozool.*, 7, (suppl.), 1960, p. 17-18.
M. Bramy, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 162.
O. Bütschli, *Protozoa*, in *Bronn's Klassen und Ordnungen des Thier-Reichs*, Leipzig, 1887-1889.
G. N. Calkins, *The Biology of the Protozoa*, 1 volume, 623 pages, 1926, Philadelphia and New York, Lea and Febiger.
E. Chatton et A. Lwoff, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 696.
E. Chatton et A. Lwoff, *Bull. Biol. France et Belgique*, 70, 1936, p. 86-144.
J. O. Corliss, *Systematic Zoology*, 5, 1956, p. 68-91 et 121-140.
J. O. Corliss, *J. Protozool.*, 6, 1959, p. 265-284.
J. O. Corliss, *The Ciliated Protozoa : characterization, classification and guide to the litterature*, Pergamon Press, 1961, 1 volume, 310 pages.
J. Delphy, *Bull. Sta. biol. Arcachon*, 35, 1938, p. 49-75.
Fr. Doflein et E. Reichenow, *Lehrbuch der Protozoenkunde*, 6e éd., 1953, G. Fischer, Iéna.
E. Fauré-Fremiet, *C. R. XIIIe Congrès international de Zoologie*, Paris, 1948, p. 215-216.
E. Fauré-Fremiet, *Ann. Acad. bras. Cien.*, 22, 1950, p. 257-261.
E. Fauré-Fremiet, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 75, 1950, p. 109-112.
E. Fauré-Fremiet, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 77, 1952, p. 274-281.
E. Fauré-Fremiet et M. Tuffrau, *Hydrobiologia*, 7, 1955, p. 210-218.
E. Fauré-Fremiet, *J. Protozool.*, 2, 1955, p. 54-58.
E. Fauré-Fremiet, *J. Protozool.*, 9, 1962, p. 146-149.
E. Fauré-Fremiet, *Cahiers Biol. marine*, 4, 1963, p. 193-199.
N. Gajewskaja, *Zoologica*, Stuttgart, 32, 1933, p. 1-298.
J. v. Gelei, *Ann. Biol. Univ. hung.*, 1, 1952, p. 351-360.
J. v. Gelei, *Acta Biol. Acad. Sc. Hung.*, 5, 1954, p. 260-343.
J. Grain, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2534.
R. et L. Grandori, *Boll. Lab. Zool. agr. Bachicolt, Milano*, 5, 1934, p. 1-339.
R. et L. Grandori, *Boll. Lab. Zool. agr. Bachicolt, Milano*, 6, 1935, p. 3.
R. Hall, *Protozoology*, 1 vol. 682 pages, Prentice-Hall, Inc., 1953, New York.
T. S. Hsiung, *J. Parasit.*, 16, 1929, p. 99.
T. S. Hsiung, *Iowa St. Coll. J. Sc.*, 4, 1930, p. 356-423.
A. Kahl, *Arch. Hydrobiol.*, 19, 1928, p. 50-123 et 189-246.

A. Kahl, *Ann. Protistol.*, 3, 1931, p. 111-135.

A. Kahl, *Wimpertiere oder Ciliata (Infusoria)*. In *Tierwelt Deutschlands*, 1 vol. 886 pages, 1935 (G. Fischer, Jena).

H. Kirby, *Arch. Protistenk.*, 82, 1934, p. 114-133.

Br. M. Klein, *Arch. Protistenk.*, 69, 1930, p. 235-326.

S. Krascheninnikow et D. H. Wenrich, *J. Protozool.*, 5, 1958, p. 196-202.

S. Krascheninnikow, *J. Protozool.*, 6, 1959, p. 61-68.

R. R. Kudo, *Protozoology*, 3ᵉ éd., 1 volume, 778 pages, 1950, Ch. Thomas, Springfield III.

D. L. Mac Kinnon et R. S. J. Hawes, *An introduction to the study of Protozoa*, Oxford, Clarendon Press, 1961, 1 vol. 506 pages.

J. L. Mohr et J. A. Le Veque, *J. Parasitol.*, 34, 1948, p. 253.

A. Prelle, *Arch. Zool. Exper.*, 102, 1963, p. 239-244.

A. Prelle, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2148.

W. Schewiakoff, *Mém. Acad. Sc. Saint-Petersbourg*, 4, p. 1-395.

M. Scott Lucas, *Arch. Protistenk.*, 77, 1932, p. 64-72.

J. D. Stout, *J. Protozool.*, 7, p. 26-35.

M. Tuffrau, *Bull. Biol.*, 86, 1952, p. 309-320.

B. Vörösvary, *Ann. Biol. Univ. Szeged*, 1, 1950, p. 343-387.

F. Wenzel, *Arch. Protistenk.*, 99, 1953, p. 70-141.

(²) Le cas du *Pseudoprorodon arenicola* Kahl avec son aire buccale invaginée et la présence de trichocystes (*voir* E. Fauré-Fremiet, 1950) demande un nouvel examen.

(³) Kahl considère ce caractère comme primitif; trois espèces qui le présentent pourraient constituer un groupe générique nouveau sous le nom de *Parasonderia*.

(*Collège de France, Laboratoire d'Embryologie expérimentale* et *Centre de Recherches hydrobiologiques du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

ENDOCRINOLOGIE COMPARÉE. — *Sur la présence de stéroïdes sexuels dans les corpuscules de Stannius du Saumon atlantique* (Salmo salar *L.*). Note (*) de Mme **Lise Cédard** et M. **Maurice Fontaine** (1).

Les corpuscules de Stannius du Saumon atlantique renferment des œstrogènes et des 17 cétostéroïdes. Alors que la teneur en œstriol est à peine doublée dans les corpuscules de Stannius de la femelle, du début de la migration anadrome à l'époque de la fraye, et que la teneur en androgènes reste approximativement la même, cette teneur en androgènes décuple dans les corpuscules de Stannius du mâle.

La signification et la fonction des corpuscules de Stannius ne sont pas encore élucidées. Si certains auteurs ont établi des rapprochements entre ces organes et la corticosurrénale des Vertébrés supérieurs ou l'interrénal des poissons, d'autres refusent de souscrire à une telle opinion. Nous avons antérieurement signalé (2) la teneur élevée en acide ascorbique des corpuscules de Stannius du Saumon et l'augmentation importante de cette teneur chez le mâle du début de la migration anadrome à la fraye alors qu'il n'en est pas du tout de même chez la femelle. Ce résultat, ainsi que la mise en évidence de corticostéroïdes (3) dans ces corpuscules de Stannius nous ont incité à y rechercher la présence de stéroïdes sexuels.

Technique. — Les corpuscules de Stannius étaient prélevés au printemps sur des Saumons capturés au début de leur migration anadrome dans les gaves réunis (région de Peyrehorade) et en hiver sur des Saumons frayant (région d'Oloron-Sainte-Marie). Ils étaient pesés et conservés dans l'alcool éthylique au froid jusqu'à leur utilisation (4).

Après broyage et extraction par l'alcool éthylique, le dosage des œstrogènes libres et conjugués était effectué par fluorimétrie de la fraction phénolique purifiée par chromatographie de partage (5).

Les 17 cétostéroïdes étaient dosés par une microméthode de la réaction de Zimmerman appliquée sur la fraction neutre au préalable dégraissée et chromatographiée sur florisil (6). Des chromatographies sur couche mince de gel de silice (7) nous ont permis de vérifier l'authenticité des stéroïdes mesurés.

Les résultats réunis dans le tableau ci-joint mettent en évidence la présence dans les corpuscules de Stannius d'androgènes et d'œstrogènes (l'œstriol étant quantitativement l'œstrogène le plus important). Rappelons que chez le Saumon du bassin de l'Adour capturé au début de sa montée dans les fleuves, la maturation des organes génitaux n'est pas encore apparente, les rapports gonosomatiques étant du même ordre de grandeur que ceux du Saumon smolt en migration catadrome. Cependant, à ce stade, la teneur en androgènes et œstrogènes des corpuscules de Stannius

est déjà importante. La teneur en androgènes est plus élevée chez la femelle que chez le mâle, celle en œstrogènes plus élevée chez le mâle que chez la femelle. La concentration en androgènes des corpuscules de Stannius de la femelle est plus élevée que celle de l'ovaire (276 μg/100 g), celle de l'œstriol du même ordre de grandeur (ovaire : 28,8 μg). La teneur en œstriol des corpuscules de Stannius du mâle est plus élevée que celle du testicule (2 μg), celle en androgènes, moitié moindre (testicule : 250 μg).

Teneur en œstrogènes et androgènes (17 cétostéroïdes) des corpuscules de Stannius de Salmo salar *exprimée en microgrammes pour* 100 g *de tissu frais.*

	Femelles.					
	Nombre d'animaux.	Poids de tissu (mg).	Œstrone.	Œstradiol.	Œstriol.	Androgènes.
Avril	16	1 544	17,0	3,0	31,0	830
Janvier	13	800	10,0	Nul	60,0	700

	Mâles.					
	Nombre d'animaux.	Poids de tissu (mg).	Œstrone.	Œstradiol.	Œstriol.	Androgènes.
Avril	5	480	36,0	12,0	56,0	120
Janvier	24	1 309	21,7	Nul	46,2	1 260

Le fait le plus frappant résultant de la comparaison des Saumons de montée et des saumons frayant est le suivant : alors que chez la femelle, la teneur en androgènes des corpuscules de Stannius n'augmente pas au cours de la maturation génitale, cette même teneur augmente d'environ 10 fois chez le mâle. Le fait antérieurement signalé que, dans les corpuscules de Stannius du mâle seul, nous trouvons une augmentation importante de l'acide ascorbique au cours de cette même maturation génitale, nous donne à penser qu'il y a probablement alors biogenèse de 17 cétostéroïdes dans ce tissu. Nous nous proposons de chercher à vérifier cette hypothèse. Quoi qu'il en soit, il est permis actuellement de conclure qu'à côté des corticostéroïdes déjà signalés (hydrocortisone et corticostérone), on trouve dans les corpuscules de Stannius du Saumon (*Salmo salar* L.) des stéroïdes sexuels (principalement œstriol, œstrone et 17 cétostéroïdes). L'importance de ces faits dans l'interprétation que nous pouvons actuellement donner d'une signification évolutive des corpuscules de Stannius a été récemment soulignée ([8]). Rappelons seulement ici qu'ils confirment le rapprochement précédemment établi entre corpuscules de Stannius et corticosurrénale (interrénal) et que ce rapprochement peut être compris à la lumière des faits leur attribuant une origine commune, les « cœlomoducts » ([9]).

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Mmes Alsat, Ego et Desjonquères.

(2) M. Fontaine et J. Hatey, *J. Physiol.*, 47, 1955, p. 725-730.

(3) M. Fontaine et J. Leloup-Hatey, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 506-507.

(4) L. Cedard, *Œstrogènes : Biosynthèse et Métabolisme*, Masson, Paris (sous presse).

(5) L. Cedard, *Sem. des Hop. Path. et Biol.*, 8, 1960, p. 901-915.

(6) L. I. Gardner, *J. Clin. Endocr.*, 13, 1953, p. 941-948.

(7) B. P. Lisboa et E. Diczfalusy, *Acta Endocr. Kbh.*, 40, 1962, p. 60-82.

(8) M. Fontaine, *Evolution of form and function of endocrine organs with special reference to the adrenal gland* (*Proc. XVI Int. Congress of Zool.*, Washington, 3, 1963, p. 25-34).

(9) E. N. Willmer, *Cytology and evolution*, Academic Press, New-York, 1960.

(*Laboratoires de Chimie de la Maternité de Port-Royal*
et *Laboratoires de Physiologie*
du Muséum et de l'Institut Océanographique.)

GÉNÉTIQUE. — *Trois cas de délétion partielle du bras court d'un chromosome* 5 (¹). Note (*) de MM. **Jérôme Lejeune, Jacques Lafourcade, Roland Berger, Jacques Vialatte, Marc Boeswillwald, Philippe Seringe** et **Raymond Turpin.**

Chez trois nourrissons non apparentés mais affectés d'anomalies congénitales communes (débilité corporelle et mentale, microcéphalie, hypertélorisme, épicanthus, implantation basse des oreilles, cri évocateur du « cri du chat »), l'étude chromosomique révèle la perte d'un segment du bras court du chromosome 5. L'individualité de ce nouveau type morbide est discutée.

Observations. — Cas nº 1 (I. P. nº 676). — *a. Description clinique.* — Enfant du sexe féminin adressée par les Docteurs Paupe et Binoux. Elle est née le 5 septembre 1962 au terme d'une grossesse sans incidents. A la naissance : poids, 1700 g; taille, 41 cm; périmètre crânien, 29,5 cm. Lors de la conception, la mère était âgée de 40 ans et le père de 36. Ils s'agit d'une septième grossesse; les six premiers enfants étant tous normaux et bien portants.

Anomalies crânio-faciales; faciès arrondi « lunaire ». Hypertélorisme très accentué. Fentes palpébrales obliques en bas et en dehors. Épicanthus bilatéral. Large ensellure nasale. Microcéphalie (périmètre crânien : 39 cm à 14 mois). Occiput saillant. Pavillon de l'oreille normal de chaque côté mais implanté bas; conduits auditifs externes très étroits. Cou court, sans ptérygium colli. L'hypotrophie pondérale et staturale est considérable : à l'âge de 14 mois, le poids est de 5 050 g et la taille de 64 cm.

L'enfant émet un cri faible et plaintif ressemblant au miaulement du chat. L'examen du larynx, par laryngoscopie directe, révèle une flaccidité de l'épiglotte et des arythénoïdes qui pourrait expliquer cette anomalie (Dr Clerc).

Retard considérable du développement psychomoteur (niveau mental : 5 mois à l'âge de 14 mois).

Dermatoglyphes. — Main droite : les deux plis de flexion sont transversaux et parallèles (équivalent du pli palmaire transverse). Le triradius du quatrième doigt rejoint celui du troisième. Le triradius axial est en position *t'*. Formule : *a* 4, *b* 8, *c* 10, *d* 11. Main gauche : pli palmaire transverse unique. Absence de triradius du quatrième doigt. Le triradius axial est en position *t'*. Formule : *a* 4, *b* 7, *c* 8, *d* 11, pelote en 7.

Explication des figures

Fig. 1 — Caryotype du cas Nº 1
Fig. 2 — Caryotype du cas Nº 2
Fig. 3 — Caryotype du cas Nº 3

MM. J. LEJEUNE, J. LAFOURCADE, R. BERGER, J. VIALATTE,
M. BOESWILLWALD, PH. SERINGE et R. TURPIN.

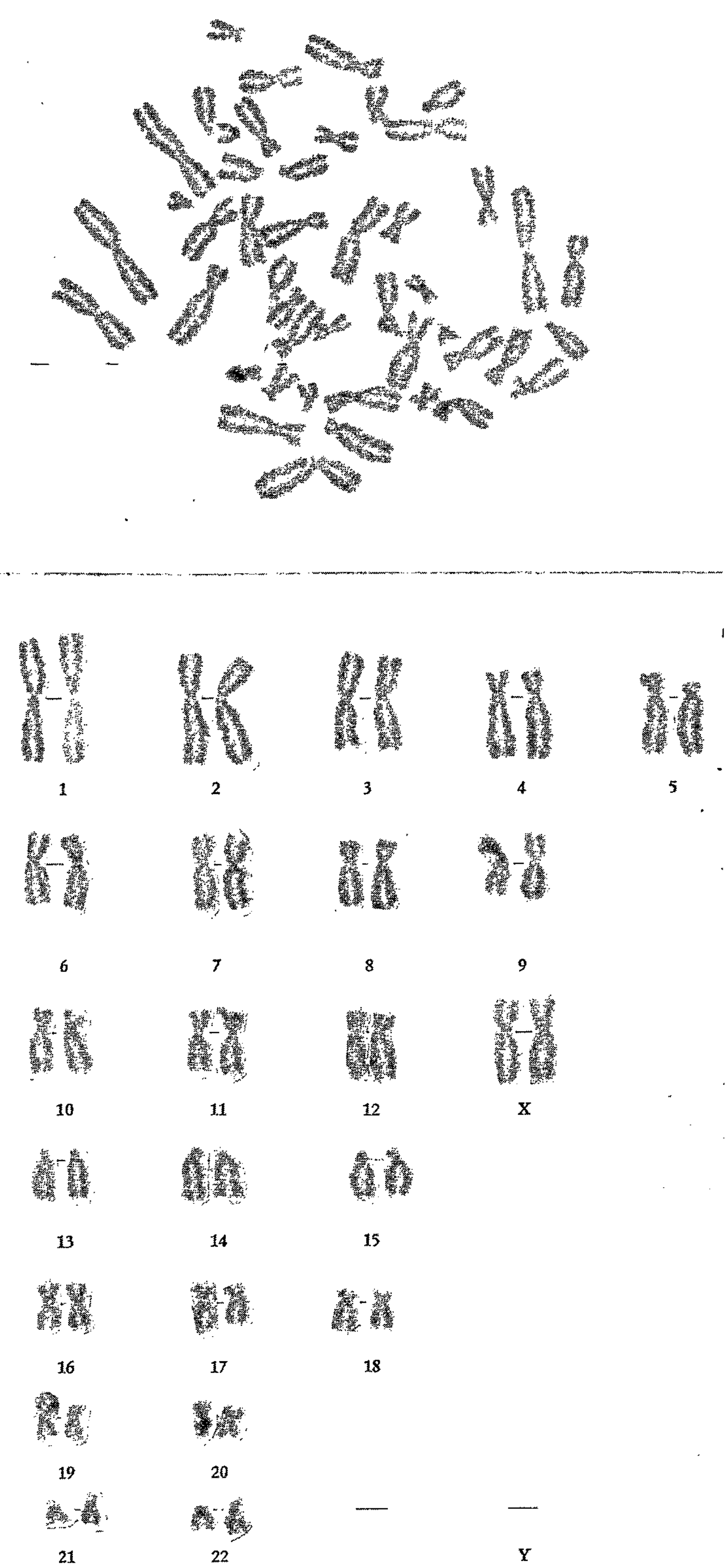


Fig. 1.

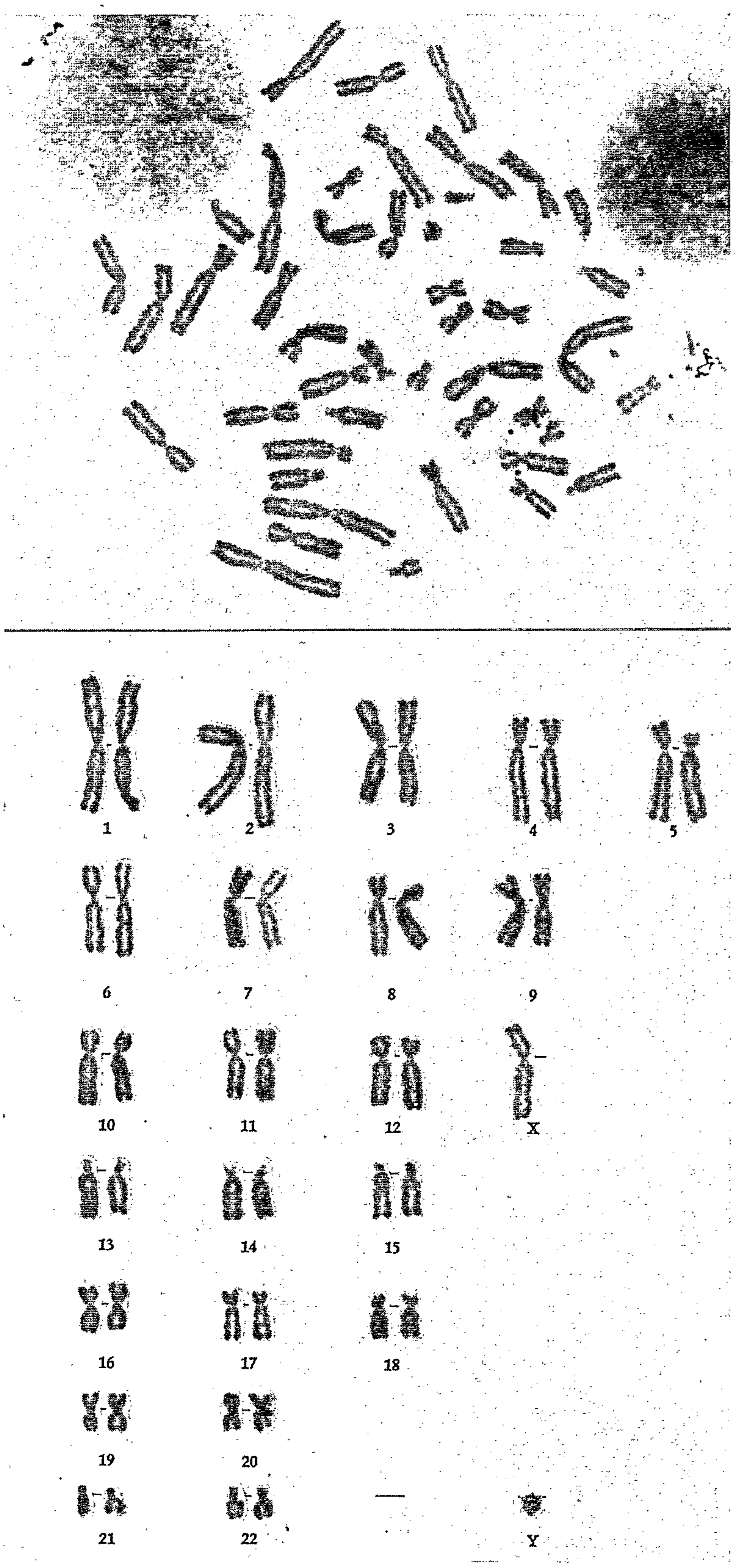


Fig. 2.

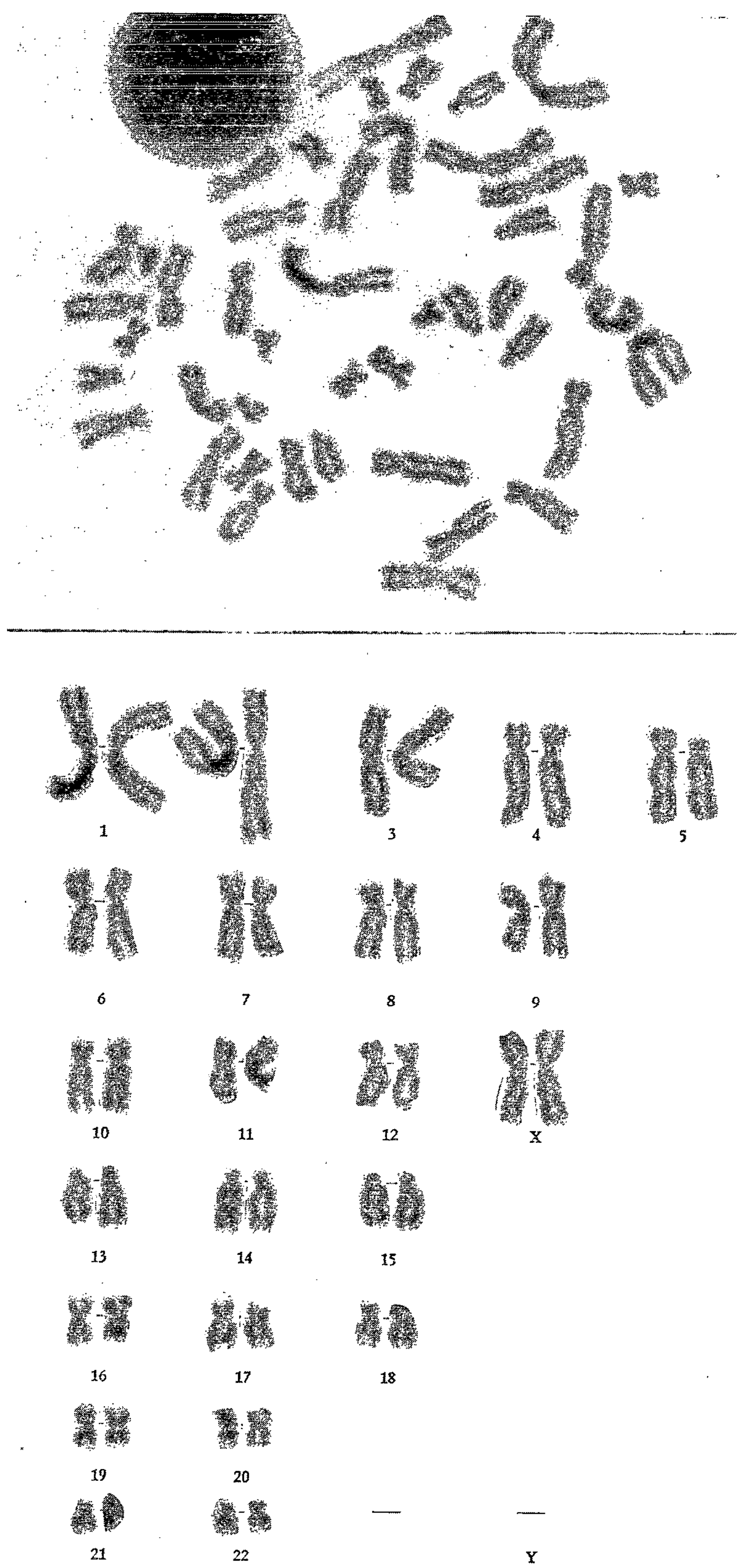


Fig. 3.

b. Analyse chromosomique. — La culture d'un fragment de peau selon notre technique habituelle, révèle un caryotype à 46 chromosomes avec une formule sexuelle XX normale. Sur chacune des 21 cellules étudiées, on dénombre seulement trois éléments du groupe (4-5) et l'on observe la présence d'un élément très caractéristique à centromère sub-terminal. Les bras longs sont analogues à ceux d'un chromosome (4-5) alors que les bras courts sont très réduits, approximativement de la taille des bras courts d'un chromosome 17. Les parents de cette malade n'ont pu être étudiés.

Cas nº 2 (I. P. nºs 881 et 907). — *a. Description clinique.* — Enfant du sexe masculin né le 3 mai 1963 d'une grossesse gémellaire bi-choriale et bi-amniotique ayant duré sans incidents 7 mois et demi. Poids et taille de naissance : 1660 g et 40 cm. Périmètre crânien : 33 cm à l'âge de 2 mois. Au moment de la conception, l'âge de la mère était de 33 ans et celui du père de 35. Les parents ne sont pas consanguins. Il s'agit d'une deuxième grossesse. Le premier enfant est un garçon normal âgé de 2 ans.

Anomalies crânio-faciales. — Faciès arrondi « lunaire ». Hypertélorisme très accentué (écart interpupillaire : 55 mm). Fentes palpébrales obliques en bas et en dehors. Épicanthus bilatéral. Large ensellure nasale. Crâne sphérique. Pavillon de l'oreille normal de chaque côté mais implanté bas. Micro et rétrognathisme. Cou court sans ptérygium colli. La couleur des deux iris est marron foncé homogène. Astigmatisme des deux yeux (environ 3 dioptries). Strabisme divergent intermittent. Fonds d'œil normaux.

Le frère jumeau, normal, ne présente pas de dysmorphie faciale. L'écart interpupillaire est de 45 mm. Ni strabisme ni astigmatisme. Hétérochromie irienne segmentaire vraie : les iris sont de couleur bleue uniforme à l'exception d'un petit secteur marron foncé. Fonds d'œil normaux.

Le développement pondéro-statural de l'enfant malade est très ralenti, à 6 mois : poids, 4 250 g; périmètre crânien, 37 cm. Le nourrisson répond aux sollicitations extérieures par un cri de consonance particulière rappelant, par son timbre aigu et sa tonalité plaintive, le miaulement du chat.

Le squelette ne présente pas d'anomalies radiologiques et la maturité osseuse est normale pour l'âge.

Dermatoglyphes. — Main droite : coalescence des deux plis de flexion (équivalence du pli palmaire transverse). Le triradius axial est en position t'. Formule : a 4, b 5, c 7, d 8. Main gauche : coalescence presque complète des deux plis de flexion (équivalent du pli transverse). Triradius du quatrième doigt à prolongement vertical enserré par des crêtes concentriques. Triradius axial en t'.

b. Analyse chromosomique. — Deux cultures de sang, par une technique personnelle utilisant quelques gouttes de sang périphérique total, ont montré un caryotype à 46 chromosomes avec formule sexuelle, XY, normale. L'un des chromosomes du groupe (4-5) est remplacé par un élément dont les bras longs sont de taille normale, les bras courts étant très réduits. Ce chromosome caractéristique, morphologiquement identique à celui du cas n° 1 est retrouvé sans exception, dans les 49 cellules analysées. Les caryotypes du père, de la mère et du jumeau du proposant sont normaux.

Cas n° 3 (I. P. n° 869). — *a. Description clinique.* — Enfant de sexe féminin née le 17 avril 1962 au terme d'une grossesse normale. L'accouchement a été très rapide et 5 mn de réanimation ont été nécessaires. Poids et taille de naissance : 3 450 g, 49 cm. Lors de la conception, la mère était âgée de 40 ans et le père de 44 ans; ils ne sont pas consanguins. Il s'agit d'une sixième grossesse. Des cinq précédentes sont issus trois garçons nés en 1945, 1946, 1959 et décédés avant leur deuxième année de bronchopneumonie, mastoïdite, diarrhée aiguë. Une fille née en 1947 ne mesure que 144 cm; grande débile mentale et épileptique, elle n'est pas encore réglée. Une deuxième fille née en 1960 paraît se développer normalement.

Anomalies crânio-faciales. — Le crâne est sphérique, petit (périmètre crânien : 40 cm à 16 mois), sans saillie occipitale. Le front est bombé dans sa partie médiane. Hypertélorisme très marqué. Fentes palpébrales obliques en bas et en dehors. Épicanthus bilatéral. Ensellure nasale large. Pavillons des oreilles de grandes dimensions et implantés bas. Micro et rétrognathisme discret.

Les yeux ne présentent pas d'anomalies apparentes. Le squelette est normal et la maturité osseuse est celle d'un enfant normal de même âge.

Grande hypotrophie pondérale (à l'âge de 16 mois : 7 400 g) et, à un moindre degré, staturale (74 cm). Retard considérable du développement psycho-moteur (âge mental : 3 mois pour 16 mois d'âge chronologique). L'encéphalographie gazeuse met en valeur la dilatation modérée des ventricules cérébraux latéraux, plus marquée du côté gauche.

Le cri est semblable à celui des deux enfants précédents. Par laryngoscopie directe, on constate une laryngomalacie portant non seulement sur l'épiglotte mais sur la totalité du larynx, sans kyste ni malformation des cordes vocales (Dr Lemariey).

b. Analyse chromosomique. — Une culture de sang, par une technique utilisant quelques gouttes de sang périphérique total, révèle une anomalie strictement comparable à celle des deux cas précédents. Caryotype à 46 chromosomes avec formule sexuelle, XX, normale, comportant au lieu et place de l'un des éléments du groupe (4-5) un chromosome à bras courts réduits. Cet élément est retrouvé dans les douze cellules analysées.

L'examen du caryotype du père, de la mère et des deux sœurs de l'enfant n'a pu encore être réalisé.

DISCUSSION. — La comparaison de ces cas permet de dégager les caractéristiques cliniques et cytogénétiques communes à ces trois enfants.

a. Anomalies morphologiques :

— Microcéphalie; hypertélorisme avec épicanthus; pavillon des oreilles normal mais bas implanté; micro et rétrognathisme.

— Particularités dermatoglyphiques : triradius axial en position t', pli palmaire transverse (ou équivalent) et absence (ou verticalité) du triradius du quatrième doigt.

b. Atteinte générale :

— Hypotrophie staturo-pondérale importante;

— Débilité mentale profonde;

— Consonance particulière du cri, simulant par son timbre aigu et sa tonalité plaintive le miaulement du chat.

c. Anomalie chromosomique :

— Délétion de la moitié de la longueur (environ) des bras courts de l'un des chromosomes du groupe (4-5).

— Bien qu'il soit difficile d'individualiser les paires 4 et 5, il semble que le chromosome porteur de la délétion soit l'homologue du 5 normal. Les deux autres chromosomes, correctement appariés, semblent en effet appartenir à la paire 4.

1. L'individualité clinique de ce type morbide nouveau tient au groupement des signes qui le composent plus qu'à l'originalité de chacun. Ces signes font partie des descriptions de nombreuses débilités congénitales, corporelles et mentales, mais leur association est très évocatrice. Ces trois nourrissons se distinguent aussi par leur cri spécial rappelant le « cri du chat ». Mais cette particularité phonétique n'est peut-être que la conséquence d'une laryngomalacie plus accentuée qu'il n'est habituel d'en rencontrer.

La concordance des caractères dysmorphiques de ces trois nourrissons, jointe à l'identité morphologique de la lésion chromosomique, fait envisager l'hypothèse d'une relation de causalité entre la délétion partielle des bras courts d'un chromosome 5 et l'anomalie constitutionnelle dont sont affectés ces malades.

2. En dehors des délétions minimes, accompagnant certaines translocations, les délétions chromosomiques semblent en général létales dans notre espèce. Un seul cas est actuellement publié, concernant l'absence totale des bras courts d'un chromosome 18 chez un enfant plurimalformé (de Grouchy et coll., 1963) [2]. Il se pourrait cependant que le syndrome de délétion partielle des bras courts du chromosome 5 que nous proposons d'individualiser comme entité nosographique, ne

soit pas aussi exceptionnel que pourrait le faire penser sa découverte tardive. En effet, le Professeur Böök d'Uppsala (3) a bien voulu nous transmettre quelques données préliminaires sur un cas qu'il étudie actuellement. Cette petite malade, microcéphale et hypotrophique, présente un cri très particulier et son caryotype révèle une délétion caractéristique de l'un des chromosomes 5.

Ces analogies, cliniques et cytogénétiques, nous permettent de considérer qu'il s'agit probablement de la même aberration chromosomique dont on compterait ainsi quatre cas. Enfin, une translocation balancée (4-5) $\sim$ (21-22), réalisant un élément très comparable à celui décrit ici, a été observée par Gustavson et coll. (1963) chez une mère et son fils. Ce dernier, plurimalformé, présentait une trisomie pour le fragment transloqué.

L'origine de cette délétion partielle des bras courts du chromosome 5 pourrait se concevoir de deux façons :

— soit une cassure préférentielle au niveau d'un « point faible » qui pourrait être représenté par la constriction secondaire fréquemment observée sur le bas court d'un chromosome (4-5);

— soit une cassure au hasard réalisant divers types de délétion dont seules pourraient être observées celles qui n'intéressent que certains gènes, non strictement indispensables.

Ces deux modes de production rendraient également compte de l'identité morphologique des lésions observées.

Enfin, bien qu'il soit impossible de trancher sur trois cas seulement, une influence du vieillissement maternel sur ce type d'aberrations, pourrait être suggérée par l'âge relativement avancé des mères de nos petits malades.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) Ce travail a été réalisé grâce à l'aide financière du Commissariat à l'Énergie atomique, contrat n° 5272/r et de la Fondation J. P. Kennedy Junior.

(2) J. DE GROUCHY, M. LAMY, S. THIEFFRY, M. ARTHUIS et CH. SALMON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1028.

(3) J. BÖÖK, Communication personnelle.

(*Institut de Progenèse,*
15, *rue de l'École de Médecine, Paris,* 6e.)

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude expérimentale de l'influence de l'empoussiérage du poumon sur son infection par les mycobactéries atypiques* (¹). Note (*) de MM. **Albert Tacquet, André Collet, Victor Macquet, Jean-Charles Martin, Charles Gernez-Rieux** et **Albert Policard.**

Des cobayes sont soumis à un empoussiérage par charbon inoffensif par lui-même. Une mycobactérie, le *Mycobacterium kansasii*, inoculé par voie veineuse à des doses non pathogènes pour l'animal normal, détermine chez ces cobayes des lésions pulmonaires durables non produites chez les cobayes normaux non empoussiérés.

Depuis longtemps, l'empoussiérage du poumon par la silice était considéré comme favorisant le développement des infections à nos niveau, spécialement l'infection tuberculeuse. Cette notion reposait d'une part, sur des impressions cliniques, d'autre part, sur des essais expérimentaux assez sommaires et peu concluants.

L'importance pratique de cette question est grande, en particulier en ce qui concerne les effets sur l'Homme de la pollution de l'air des grandes cités industrielles et de certains chantiers de travail. Aussi, nous a-t-il paru d'un certain intérêt de fixer cette influence de l'empoussiérage du poumon sur le développement des infections dans cet organe. Des recherches dans cette direction ont été entreprises en collaboration, par l'Institut Pasteur de Lille et le Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France à Verneuil-en-Halatte (Oise).

Ces recherches, commencées, il y a plus de deux ans, ont porté sur l'effet de poussières de charbon (charbon seul ou charbon additionné de 2 % de silice cristallisée) sur le développement de l'infection par une mycobactérie atypique (*Mycobacterium kansasii*) isolé du poumon d'un mineur de charbon pneumoconiotique. Elles ont porté sur 500 cobayes environ dans les conditions suivantes : effet du seul empoussiérage par le charbon, effets de la seule inoculation intraveineuse d'une culture de *Mycobacterium kansasii* sur un cobaye normal, effets d'inoculations semblables sur des cobayes diversements empoussiérés par du charbon ou un mélange de charbon et de quartz. Ces empoussiérages ont été réalisés dans des dispositifs d'empoussiérage type Cerchar.

1. *Effets de l'empoussiérage seul.* — Des empoussiérages d'une durée de 15 jours, permettant une rétention pulmonaire de 30 à 60 mg de poussières dans les poumons, provoquent régulièrement les réactions suivantes : lésions en foyers, constituées par les alvéolites à macrophages chargés de poussières, entourées de plages d'atelectasies et séparées par des zones emphysémateuses ; pas de nécrose au centre de ces foyers, pas de sclérose, seulement un épaississement minime des septa alvéolaires. Le maximum de ces lésions se situe vers le cinquième mois. Il s'agit, on le voit, d'un empous-

siérage simple (comme dans les poumons humains dits empoussiérés) et non d'une pneumoconiose proprement dite, avec fibrose.

2. *Effet de l'infection par* Mycobacterium kansasii (*souche WR*). — L'inoculation intraveineuse (1 ml dans la veine sous-maxillaire), d'une culture homogène en liquide de Dubos avec 500 mg de Tween 80 par litre, a donné lieu aux réactions suivantes :

— avec des quantités de bactéries atteignant ou dépassant le million de germes, les lésions sont considérables avec atteinte pulmonaire, hépatique et splénique qui entraînent la mort de beaucoup d'animaux ;

— avec une quantité de germes allant de 50 000 à 500 000 par millilitre, on obtient un amaigrissement des animaux suivi d'une reprise de poids au 75e jour, l'absence de signes radiologiques, quelques rares lésions pulmonaires et une atteinte hépatique et splénique (dégénérescence graisseuse, formation de follicules tuberculeux, présence de macrophages avec bacilles). Ces lésions sont maximales au 30e jour, régressent au 45e jour et ont pratiquement disparu au 90e jour. Ces lésions disparaissent toujours et ne provoquent jamais de sclérose ;

— avec 30 000 germes, aucune lésion n'est observable au niveau des poumons, quel que soit le délai d'examen. Ceci constitue une dose seuil qui a été utilisée dans les expériences suivantes.

3. *Infection chez des animaux préalablement empoussiérés.* — Les résultats des inoculations sont très différents de ceux obtenus chez les témoins non empoussiérés. La chute de poids des animaux est plus rapide et plus forte. Les lésions histopathologiques sont plus étendues, avec nécrose et sclérose (absentes chez les témoins). La radiographie révèle des images nodulaires dès le deuxième mois ; elles persistent après cinq mois.

Des inoculations de 30 000 germes, n'ayant aucun effet sur des cobayes non empoussiérés, donnent chez les empoussiérés des lésions importantes, prouvant le caractère révélateur de la poussière. Après un mois, on trouve des nodules typiques avec zone centrale caséifiée et forte accumulation de cellules lymphohistiocytaires ; après six mois, le centre des nodules est caséeux et calcifié ; la réaction lymphohistiocytaire est très forte. Une forte sclérose ramifiée, jointe aux accumulations lymphocytaires, entraîne d'importantes condensations. Le nombre des germes viables est plus élevé (40 fois environ) que chez les animaux infectés, mais non empoussiérés ; il y a donc accroissement de la multiplication des bacilles.

4. *Empoussiérage d'animaux préalablement infectés.* — Vingt cobayes inoculés avec 24 000 bacilles au millilitre, puis empoussiérés, sont comparés à 20 cobayes empoussiérés d'abord, puis inoculés dans des conditions semblables. On observe une aggravation certaine des lésions par rapport aux animaux non empoussiérés, mais ces lésions sont plus faibles que chez les cobayes d'abord empoussiérés. Les nodules sont moins nombreux, moins étendus ; la caséification centrale est plus faible, mais la réaction

lymphohistiocytaire périphérique est semblable ou plus importante ; la fibrose est faible et la calcification nulle. Dans l'ensemble, les lésions sont moins nécrosantes et moins fibrosantes lorsque l'empoussiérage a suivi et non précédé l'infection.

Conclusion. — 1° Les résultats obtenus sont identiques avec la poussière de charbon pur et celle de charbon additionné de 2 % de silice cristallisée. L'action aggravante signalée ci-dessous n'est pas liée à la présence de silice en faible quantité.

2° L'influence aggravante s'observe aussi bien, que l'empoussiérage ait précédé ou suivi l'inoculation. Toutefois, les lésions sont plus faibles quand l'inoculation a précédé l'empoussiérage. La présence de poussières augmente la fibrose et la fait apparaître au niveau de lésions bacillaires qui n'en présentent jamais quand cette poussière de charbon est absente. Les lésions de type folliculaire sont accrues par l'empoussiérage.

3° Les lésions dues au bacille renferment toujours des poussières, que l'empoussiérage ait lieu avant ou après l'inoculation. Ce fait peut être expliqué par les déplacements des dépôts de poussières dans les jours qui suivent l'empoussiérage.

4° Les ganglions trachéo-bronchiques montrent des lésions plus intenses (nécrose caséeuse) lorsque l'infection précède l'empoussiérage. Elles sont plus faibles lorsque l'infection succède à l'empoussiérage.

5° L'empoussiérage amène une multiplication importante du nombre des germes, visible sur coupes ou par culture.

6° L'empoussiérage suffit à révéler une infection qui reste inapparente dans le cas des animaux inoculés avec une dose faible de bactéries, inférieure à la dose seuil (30 000 germes) se traduisant par des manifestations pondérales, radiologiques et histopathologique.

7° *En résumé*, la présence de dépôts de poussières chimiquement inertes comme celles de charbon et sans que ces poussières aient provoqué une pneumoconiose caractérisée, entraîne une sensibilité plus grande à l'action de certaines mycobactéries. Ces bacilles, qui normalement, chez des animaux non empoussiérés, entraînent des lésions transitoires ou ne provoquent pas de lésions, déterminent chez les animaux présentant des dépôts de poussières inertes, des lésions plus intenses, plus nécrosantes et plus durables ou plus encore, révèlent l'infection.

Tels sont les faits. Leurs mécanismes, actuellement imprécisés, sont à l'étude.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) Recherches aidées par la Communauté Européenne du Charbon et de l'Acier.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Remarques au sujet d'une Note antérieure.*

Note (*) de M. **Federico M. Sioson**, présentée par M. René Garnier.

La démonstration donnée récemment ([1]) appelle de nouvelles recherches et la généralisation qu'elle contient est plus apparente que réelle, car on peut établir qu'un m-demi-groupe (A, (...)) avec élément neutre est, en fait, un demi-groupe ordinaire avec une loi de multiplication telle qu'on ait

$$(x_1 x_2 \ldots x_m) = x_1 x_2 \ldots x_m \tag{1}$$

(les notations étant celles de la Note précitée).

Si l'on pose, en effet,

$$xy = (xe^{m-2}y),$$

on a bien

$$x(yz) = (xe^{m-2}(ye^{m-2}z)) = ((xe^{m-2}y)\, e^{m-2}z) = (xy)\, z$$

et

$$xe = (xe^{m-1}) = x = (e^{m-1}x) = ex.$$

L'égalité (1) s'obtient comme suit :

$$\begin{aligned}(x_1 x_2 \ldots x_{m-1} x_m) &= ((x_1 e^{m-1})\,(e^{m-2} x_2 e) \ldots (e x_{m-1} e^{m-2})\, x_m) \\ &= (((\ldots (x_1 (e^m)\, e^{m-3} x_2) \ldots)\, e^{m-2} x_{m-1})\, e^{m-2} x_m) \\ &= (((\ldots (x_1 e^{m-2} x_2) \ldots)\, e^{m-2} x_{m-1})\, e^{m-2} x_m) = x_1 x_2 \ldots x_{m-1} x_m.\end{aligned}$$

(*) Séance du 4 novembre 1963.

([1]) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1890.

(*University of Hawaii.*)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Remarques sur les fonctions à valeurs dans* $[-\infty, +\infty]$ *définies sur un demi-groupe.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Moreau**, présentée par M. Jean Leray.

1. La somme $x+y$ n'étant pas classiquement définie pour $x=+\infty$, $y=-\infty$ (resp. $x=-\infty$, $y=+\infty$), notons $\dotplus$ la loi de composition partout définie dans $\overline{\mathbf{R}}=[-\infty, +\infty]$ par

$$x \dotplus y = \begin{cases} x+y & \text{si cette somme ordinaire est définie,} \\ -\infty & \text{sinon.} \end{cases}$$

Cette loi de composition est commutative, associative, isotone et possède encore certaines des propriétés de l'addition classique : par exemple, si f et g sont respectivement des applications de deux ensembles quelconques F et G dans $\overline{\mathbf{R}}$, on a

$$\inf_{(x,y)\in F\times G} [f(x) \dotplus g(y)] = \inf_{x\in F} f(x) \dotplus \inf_{y\in G} g(y),$$

mais l'égalité analogue pour les sup *n'est pas vraie* ([1]).

2. Dans tout ce qui suit, D désigne un *demi-groupe commutatif* (c'est-à-dire un ensemble muni d'une loi de composition commutative et associative, notée $+$; on ne suppose pas de « règle de simplification » ni, pour l'instant, l'existence d'un élément neutre).

La notion de *sous-additivité*, classique pour les fonctions à valeurs dans $]-\infty, +\infty]$ se prolonge comme suit : une fonction $f\in\overline{\mathbf{R}}^{D}$ est dite sous-additive si pour tout x et tout y dans D on a

$$f(x+y) \leqq f(x) \dotplus f(y)$$

[cela équivaut à dire que $f(x+y)$ est majoré par la somme classique $f(x)+f(y)$ toutes les fois que celle-ci est définie]. Si f et g sont deux telles fonctions, il en est de même de $f\dotplus g$; l'enveloppe supérieure d'une famille de fonctions sous-additives est sous-additive.

Une partie A de D est stable pour l'addition (c'est-à-dire constitue un sous-demi-groupe de D) si et seulement si est sous-additive sa *fonction indicatrice*, notée ψ_A

$$\psi_A(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x\in A, \\ -\infty & \text{si } x\notin A. \end{cases}$$

3. A deux fonctions f et g, définies sur D, à valeurs dans $\overline{\mathbf{R}}$, associons la fonction, notée $f\nabla g$,

$$x \rightarrow (f\nabla g)(x) = \inf_{u+v=x} [f(u) \dotplus g(v)]$$

et appelons *inf-convolution* la loi de composition commutative, associative,

isotone, ainsi définies dans $\overline{\mathbf{R}}^{\mathrm{D}}$; notons $(\overline{\mathbf{R}}^{\mathrm{D}}, \nabla)$ la structure de demi-groupe dont cet ensemble est muni par là.

Si A et B sont deux parties quelconques de D, la fonction $\psi_A \nabla \psi_B$ est la fonction indicatrice de l'ensemble somme $A + B$. En particulier, les fonctions indicatrices de points constituent un sous-demi-groupe de $(\overline{\mathbf{R}}^{\mathrm{D}}, \nabla)$, isomorphe à D.

4. Une fonction $f \in \overline{\mathbf{R}}^{\mathrm{D}}$ est sous-additive si et seulement si $f \leqq f \nabla f$, c'est-à-dire encore si la suite des $f^{\nabla n}$ (inf-convolution de n fonctions égales à f) est croissante. Il en résulte que l'ensemble des fonctions sous-additives est stable pour l'inf-convolution.

Soit g quelconque dans $\overline{\mathbf{R}}^{\mathrm{D}}$; la fonction

$$\gamma = \inf_{n \geqq 1} g^{\nabla n}$$

est la *régularisée sous-additive* de g, c'est-à-dire la plus grande minorante sous-additive de cette fonction.

5. On suppose dans ce paragraphe que le demi-groupe D possède un élément neutre, noté o. Soit P, contenant o, un sous-demi-groupe de D; la relation binaire $\prec$ définie dans D par

$$x \prec y \iff \exists z \in \mathrm{P} \quad \text{tel que } y = x + z$$

est un *préordre* sur D. Une fonction $f \in \overline{\mathbf{R}}^{\mathrm{D}}$ est *décroissante* pour ce préordre si et seulement si $f \nabla \psi_P = f$ (ce qui équivaut d'ailleurs à $f \nabla \psi_P \geqq f$).

Soit g quelconque dans $\overline{\mathbf{R}}^{\mathrm{D}}$; la fonction $g \nabla \psi_P$ est la plus grande fonction décroissante minorant g ou *régularisée décroissante* de g. Cette opération de régularisation commute avec la régularisation sous-additive considérée au paragraphe 4.

6. Une fonction $f \in \overline{\mathbf{R}}^{\mathrm{D}}$ est complètement décrite par la donnée de l'ensemble

$$\mathcal{E}(f) = \{ (x, k) \in \mathrm{D} \times \mathbf{R} \,/\, k > f(x) \}$$

(« épigraphe strict » de f). Techniquement, la considération de cet ensemble est en général plus utile que celle de la partie qu'on définirait de même dans $\mathrm{D} \times \overline{\mathbf{R}}$.

On prend l'addition ordinaire comme loi de composition dans $\mathbf{R}$ et l'on munit l'ensemble produit $\mathrm{D} \times \mathbf{R}$ de la loi de demi-groupe produit, encore notée $+$. Soient f et g quelconques dans $\overline{\mathbf{R}}^{\mathrm{D}}$; on trouve

$$\mathcal{E}(f \nabla g) = \mathcal{E}(f) + \mathcal{E}(g).$$

Il résulte donc du paragraphe 4 que f est sous-additive si et seulement si $\mathcal{E}(f)$ est sous-demi-groupe de $\mathrm{D} \times \mathbf{R}$.

8. L'addition dans un *cône convexe* C étant une loi de demi-groupe, prenons $\mathrm{D} = \mathrm{C}$. Notons Conv C l'ensemble des $f \in \overline{\mathbf{R}}^{\mathrm{C}}$ qui sont *convexes*

c'est-à-dire telles que

$$f(\alpha x \dotplus \beta y) \leq \alpha f(x) \dotplus \beta f(y) \tag{1}$$

quels que soient x et y dans C, quels que soient α et β dans]o, 1[avec $\alpha+\beta=1$ [il serait équivalent d'écrire le second membre de (1) avec une addition ordinaire et d'imposer à f de vérifier l'inégalité lorsque cette addition est définie]. Les fonctions convexes prenant la valeur $-\infty$ sont assez spéciales : si $f \in \text{Conv C}$ prend la valeur $-\infty$ au point x_0, il existe sur tout segment d'origine x_0 au plus un point où f prenne une valeur finie; au-delà de ce point, f a la valeur $+\infty$.

Soit $\lambda \in]0, +\infty[$; on note $f^{(\lambda)}$ la fonction

$$x \to f^{(\lambda)}(x) = \lambda f\left(\frac{1}{\lambda} x\right).$$

Nous montrons que, par la loi de composition interne $(f, g) \to f \nabla g$ et la loi externe $(\lambda, f) \to f^{(\lambda)}$, l'ensemble Conv C est muni d'une structure de cône convexe, notée (Conv C, ∇).

La loi interne $\dotplus$ et la multiplication ordinaire par $\lambda \in]0, +\infty[$ munissent, d'autre part, $\overline{\mathbf{R}}^{C}$ d'une structure de cône convexe notée $(\overline{\mathbf{R}}^{C}, \dotplus)$. On constate que l'application canonique de (Conv C, ∇) dans $(\overline{\mathbf{R}}^{C}, \dotplus)$ est *convexe*, c'est-à-dire que, quels que soient f et g dans Conv C, quels que soient α et β dans]o, 1[avec $\alpha + \beta = 1$, on a

$$f^{(\alpha)} \nabla g^{(\beta)} \leq \alpha f \dotplus \beta g.$$

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) Pour la démonstration des faits énoncés ici et divers développements du même esprit, *voir* : J.-J. MOREAU, *Fonctions à valeurs dans* $[-\infty, +\infty]$, *notions algébriques*, Faculté des Sciences de Montpellier, Séminaires de Mathématiques, 1963 (multigraphié v + 37 pages).

L'inf-convolution sur $\mathbf{R}^n$ de fonctions convexes à valeurs finies apparaît dans : W. FENCHEL, *Convex cones, sets and functions* (*Lecture Notes*, 1953, Dept. of Math., Princeton University).

L'opération analogue de sup-convolution de fonction continues finies sur la demi-droite $[0, +\infty[$, puis sur le coin positif de $\mathbf{R}^n$ (c'est alors une « maximum convolution ») est envisagée dans : R. E. BELLMAN, W. KARUSH, *On a new functional transform in analysis; the maximum transform* (*Bull. Amer. Math. Soc.*, 67, 1961, p. 501-503) suivi de plusieurs publications de ces derniers auteurs; la plus récente est, sans doute : *Functional equations in the theory of dynamic programming.* XII. *An application of the maximum transform* (*J. Math. Anal. Appl.*, 6, 1963, p. 155-157).

L'inf-convolution sur $\mathbf{R}^n$ de fonctions convexes à valeurs dans $]-\infty, +\infty]$ joue un grand rôle dans : T. ROCKAFELLAR, *Convex functions and dual extremum problems*, Thesis, 1963, Dept. of Math., Harvard University.

Des propriétés topologiques de l'inf-convolution sur un espace vectoriel topologique sont étudiées dans : J.-J. MOREAU, *Inf-convolution*, Faculté des Sciences de Montpellier, Séminaires de Mathématiques, 1963 (multigraphié, VI + 42 pages), partiellement résumé dans : *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5047-5049, où apparaît l'inf-convolution de fonctions à valeurs dans $[-\infty, +\infty]$, extension indispensable pour que l'opération soit associative.

(*Faculté des Sciences, Montpellier.*)

ANALYSE HARMONIQUE. — *Sur la stabilité de la synthèse spectrale.* Note (*) de MM. **Carl Herz** et **Karel de Leeuw**, présentée par M. Jean Leray.

Pour les compacts d'un groupe commutatif localement compact, la propriété d'être ou non ensemble de synthèse spectrale reste stable sous les représentations fidèles.

Soit G un groupe ([1]) et $\hat{G}$ son dual. Nous utilisons les notations suivantes où S désigne toujours un compact de G.

A (G) : l'algèbre normée de transformées de Fourier absolument convergentes, --- la transformation de Fourier donne un isomorphisme canonique $L^1(\hat{G}) \to A(G)$.

N (S) : l'idéal de A (G) constitué par les fonctions appartenant à A (G) qui s'annulent dans S.

A (S) = A (G)/N (S) s'identifie à l'algèbre des restrictions à S des transformées de Fourier-Stieltjes.

J (S) : le plus petit idéal fermé de A (G) contentant les fonctions s'annulant au voisinage de S.

B (S) = A (G)/J (S).

B' (S) : l'espace dual de B (S), canoniquement équivalent au sous-espace de $C(\hat{G})$ composé des fonctions φ telles que $\int_{\hat{G}} \varphi f = 0$ pour chaque $f \in L^1(\hat{G})$ dont la transformée de Fourier appartient à J (S).

A' (S) : l'espace dual de A (S), canoniquement équivalent à l'espace des fonctions bornées continues sur $\hat{G}$ synthétisables par S, c'est-à-dire l'espace des limites convenables de combinaisons linéaires de caractères appartenant à S.

Dire que S est un ensemble de synthèse spectrale est dire que B' (S) = A' (S), autrement dit, que toute fonction dont le spectre se trouve dans S est synthétisable par S.

Soient G_1 et G_2 deux groupes et $h : G_1 \to G_2$ une représentation ([2]). Soit S un compact de G_1; posons T = h (S). Il y a toujours des applications canoniquement induites par h :

$$A(T) \xrightarrow{\alpha} A(S), \qquad B(T) \xrightarrow{\beta} B(S),$$
$$A'(S) \xrightarrow{\alpha'} A'(T), \qquad B'(S) \xrightarrow{\beta'} B'(T).$$

Toutes ces applications sont linéaires et elles diminuent les normes; α, α' et β, β' sont des couples d'applications duales ([3]).

Théorème. — *Supposons que h est fidèle au voisinage de* S. *Alors* α, α', β, β' *sont des isomorphismes bicontinus. En particulier, pour que* S *soit un ensemble de synthèse spectrale il faut et il suffit que* T *le soit. En outre, si h est fidèle partout, toutes les applications* α, *etc., sont des isométries.*

Ce théorème est plus ou moins connu lorsque h est un homomorphisme ([4]). Sa démonstration se divise en plusieurs cas, dont le plus important est celui de $h : G \to G^b$, l'injection canonique d'un groupe dans sa compactification de Bohr. L'idée principale est la suivante : si G est engendré par un compact, alors il existe un sous-groupe discret fermé D tel que G/D est compact, tandis que $(S - S) \cap D =$ l'identité de G. On pose D^* l'adhérence de $h(D)$ dans G^b. Or, on voit que $h = g \circ f$ où

$$G \xrightarrow{f} (G \otimes D^*)/D_0 \xrightarrow{g} G^b$$

sont des homomorphismes fidèles aux voisinages de S et $f(S)$, D_0 dénotant l'ensemble des $(\xi, \xi) \in G \otimes D^*$ où $\xi \in D$.

Du cas particulier $h : G \to G^b$ nous tirons un corollaire par passage aux groupes duals.

Corollaire. — *Soit* G *un groupe commutatif localement compact et* G^d *le même groupe muni de la topologie discrète. Si f est une fonction bornée sur* G^d *telle que tous les caractères appartenant au spectre de f sont continus sur* G, *alors f est une fonction continue sur* G.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

([1]) « Groupe » veut dire ici « groupe commutatif localement compact. »

([2]) Une *représentation* est une application continue qui est un homomorphisme algébrique. Par contre, un *homomorphisme* est une représentation dont l'image est fermée telle que l'image d'un ouvert reste relativement ouvert. Une représentation est *fidèle* si elle est injective.

([3]) On trouve un résumé des faits essentiels dans *Trans. Amer. Math. Soc.*, 94, 1960, p. 181-232.

([4]) *Loc. cit.*, surtout § 5. Les résultats sont essentiellement dus à Reiter.

(*Cornell University, Ithaca, New York,*
Stanford University, Stanford, Californie.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'absorption d'un gaz par la surface libre d'un liquide en écoulement laminaire.* Note (*) de M. **Jean-Laurent Peube**, transmise par M. Léopold Escande.

Une méthode est donnée qui permet le calcul de la répartition des concentrations d'un gaz dissous au voisinage de la surface libre d'un liquide en écoulement laminaire plan quelconque.

Soit (S) la surface de séparation d'un liquide L et d'un gaz G pouvant être absorbé par le liquide. Le problème est supposé plan. Nous nous plaçons dans le cas où l'absorption est contrôlée par la diffusion dans la phase liquide et par la vitesse d'absorption sur la surface libre. Soit x l'abscisse comptée sur la courbe (C) section droite de la surface libre et y l'ordonnée comptée suivant la normale à (C). Le liquide est supposé exempt de gaz dissous pour x négatif, l'absorption n'ayant lieu que pour x positif. Par hypothèse, la concentration c du gaz G dissous dans L est faible.

Une couche limite de diffusion d'épaisseur δ_D se développe dans le liquide au voisinage de la surface libre à partir de $x = 0$. En un point M de coordonnées (x, y) situé dans la couche limite de diffusion, on peut admettre que la composante u de la vitesse du liquide suivant Ox est constante et égale à sa valeur $u_s(x)$ sur la surface (S). Cette hypothèse est valable si l'on a

$$\frac{\delta_D}{u_s}\frac{\partial u}{\partial y} \ll 1 \qquad (\delta_D \ll R),$$

où R désigne le rayon de courbure de (C).

La fonction de courant ψ dans le liquide (L) au voisinage de (S) est alors donnée par (1)

$$\psi = y\, u_s(x). \tag{1}$$

On déduit de (1) la valeur de la composante v de la vitesse suivant Oy, au voisinage de (S)

$$v = -\frac{\partial\psi}{\partial x} = -y\frac{du_s}{dx}.$$

L'équation de la diffusion, après la transformation de von Mises, s'écrit [1]

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_\psi = \mathrm{D}\frac{\partial}{\partial\psi}\left(u\frac{\partial c}{\partial\psi}\right), \tag{2}$$

où D désigne le coefficient de diffusion du gaz dissous dans le liquide.

Avec les hypothèses précédentes, l'équation (2) s'écrit

$$\frac{1}{u_s}\frac{\partial c}{\partial x} = \mathrm{D}\frac{\partial^2 c}{\partial\psi^2}. \tag{3}$$

Nous étudions d'abord le cas particulier où l'absorption est contrôlée par la diffusion du gaz dissous dans le liquide : la concentration c_s du gaz dissous à la surface libre est alors constante et égale à la concentration du liquide saturé en gaz, d'où les conditions aux limites

$$(4)\qquad \begin{cases} x > 0, & \begin{cases} \psi = 0, & c = c_s, \\ \psi \to \infty, & c = 0; \end{cases} \\ x < 0; & c = 0. \end{cases}$$

Effectuons le changement de variable

$$\xi = \int_0^x u_s(t)\, dt.$$

Nous supposons que $\xi(x)$ est toujours strictement positif. L'équation (3) s'écrit

$$(5)\qquad \frac{\partial c}{\partial \xi} = \mathrm{D}\frac{\partial^2 c}{\partial \psi^2},$$

avec les conditions (6) déduites de (4)

$$(6)\qquad \begin{cases} \xi \geqq 0, & \begin{cases} \psi = 0, & c = c_s, \\ \psi \to \infty, & c = 0; \end{cases} \\ \xi < 0; & c = 0. \end{cases}$$

La solution cherchée pour l'équation (5) et vérifiant (6) est alors de la forme (7)

$$(7)\qquad c = f(\eta),$$

où $\eta = \psi/\sqrt{\mathrm{D}\xi}$; $f(\eta)$ vérifie l'équation

$$(8)\qquad -\frac{\eta}{2}f' = f''.$$

L'intégration de (8) donne, compte tenu des conditions (6), la répartition des concentrations

$$(9)\qquad c = c_s\left\{1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{\psi}{\sqrt{\mathrm{D}\xi}}} \exp\left(-\frac{t^2}{4}\right) dt\right\}.$$

La densité locale J_s de flux de gaz sur la surface (S) est alors

$$\mathrm{J}_s = -\mathrm{D}\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = -\mathrm{D}u_s(x)\left(\frac{\partial c}{\partial \psi}\right)_{\psi=0} = c_s u_s(x)\sqrt{\frac{\mathrm{D}}{\pi\xi}} = \frac{c_s u_s(x)\sqrt{\mathrm{D}}}{\sqrt{\pi\int_0^x u_s(t)\, dt}}.$$

Le flux φ de gaz absorbé par unité de largeur entre l'origine et l'abscisse $x = l$ est

$$\varphi = \int_0^l \mathrm{J}_s\, dx = c_s\sqrt{\frac{\mathrm{D}}{\pi}}\int_0^l \frac{u_s(x)\, dx}{\sqrt{\int_0^x u_s(t)\, dt}}.$$

Définissons l'épaisseur δ_D de la couche limite de diffusion par

$$\delta_D = \frac{c_s D}{J_s}, \tag{10}$$

on a

$$\delta_D = \frac{1}{u_s(x)} \sqrt{\pi D \int_0^x u_s(t)\, dt}.$$

Cas général. — Lorsque la vitesse d'absorption sur la surface libre ne peut être considérée comme très grande, la concentration c_s à la surface libre est fonction de x et la condition aux limites pour $\psi = 0$ s'écrit

$$J_s = g(c_s), \tag{11}$$

où la fonction $g(c_s)$ caractérise la vitesse d'absorption sur la surface libre. Les autres conditions restent inchangées.

L'équation aux dérivées partielles (2) est transformée en l'équation intégrale (12), où la fonction inconnue est c_s

$$g(c_s) = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^x \frac{u_s(x-\tau)}{\sqrt{\xi(x-\tau)}}\, dc_s(\tau). \tag{12}$$

L'intégrale du deuxième membre de (12) est une intégrale de Stieltjes.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) V. G. LEVICH, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, 1962, p. 79.

(*Laboratoire de Mécanique expérimentale des fluides, Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Orsay, Seine-et-Oise.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur le calcul analogique d'une aile en écoulement supersonique.* Note (*) de M. **Michel Anselme**, présentée par M. Henri Villat.

1. Dans le cadre de la théorie linéaire des surfaces portantes, le potentiel des vitesses de perturbation $\varphi(x, y, z)$ induit par la présence d'une aile dans un écoulement parallèle à Ox caractérisé par le nombre de Mach amont M satisfait à l'équation aux dérivées partielles

$$(1 - M^2)\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0. \tag{1}$$

Les conditions aux limites des solutions recherchées, dans le cas du problème portant, sont les suivantes :

a. $\varphi(x, y, z)$ étant impair en z est nul à l'extérieur de l'aile et du sillage dans le plan $z = 0$;

b. Sur l'aile la condition de glissement se traduit par la relation

$$W = \frac{\partial \varphi}{\partial z} = U_0 f'_x,$$

où $z = f(x, y)$ définit la cambrure de l'aile et U_0 la vitesse amont de l'écoulement;

c. Au bord de fuite le potentiel est continu et ne dépend dans le sillage que de la variable y.

2. Un réseau électrique judicieusement constitué permet de donner une image analogique de ce problème. En effet, considérons un montage selfs-capacités constitué selon le schéma de la figure 1, où des selfs de valeurs L_0 représentent le plan zOy et des capacités C_0 relient chaque nœud à un potentiel de référence. Pour le potentiel électrique $V(t, y, z)$ ce dispositif donne, à la précision près de la représentation par différences finies, une image satisfaisante de l'équation

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = \frac{L_0 C_0}{\Delta y^2}\frac{\partial^2 V}{\partial t^2}, \tag{2}$$

où Δy représente le pas du découpage du plan zOy à l'aide de mailles carrées.

Il est ainsi possible d'identifier le potentiel aérodynamique et le potentiel de ce réseau, régis, respectivement, par les équations (1) et (2), en reliant la variable d'espace x au temps analogique par la relation

$$t = \frac{1}{\Delta y}\sqrt{\frac{L_0 C_0}{M^2 - 1}}\, x.$$

3. L'équation que vérifie le potentiel électrique étant identique à celle du phénomène supersonique, il suffit de transporter les conditions aux limites du problème aérodynamique en conditions électriques. Ainsi :

a. $V(t, y, 0) \equiv 0$ pour y extérieur à l'intervalle $\pm b$;

$V(t, y, o) \equiv o$ pour $o < t < t_{BA}$, avec

$$t_{BA} = \frac{1}{\Delta y}\sqrt{\frac{L_0 C_0}{M^2 - 1}}\, x_{BA}(y),$$

où $x_{BA}(y)$ et $t_{BA}(y)$ sont l'abscisse et le temps analogique correspondant qui définissent le bord d'attaque de l'aile étudiée.

b. Sur l'aile, l'intensité électrique est l'image de $z(x, y)$.

c. La continuité au bord de fuite s'exprime par la relation

$$V(t, y) = V(t_{BF}, y) \qquad \text{pour} \quad t > t_{BF},$$

où t_{BF} désigne le temps analogique correspondant à l'abscisse $x_{BF}(y)$ du bord de fuite.

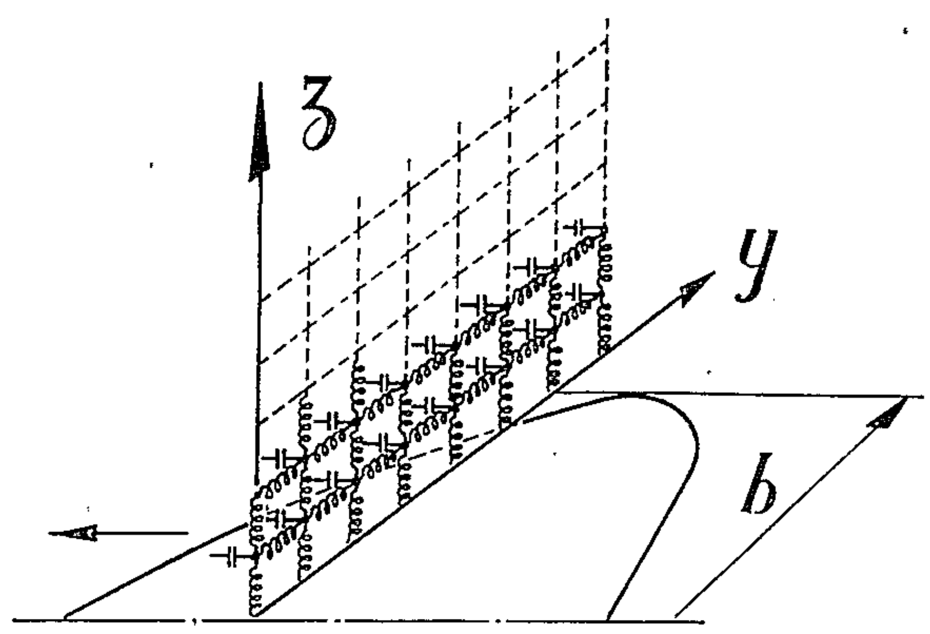


Fig. 1.

Une représentation imagée de la résolution analogique peut être donnée sous la forme suivante : supposons que l'aile, animée d'un mouvement uniforme dans le plan horizontal, « traverse » le réseau ; si l'on considère un nœud situé sur l'axe Oy, d'après les conditions aux limites exprimées précédemment, son potentiel doit être maintenu au potentiel de référence jusqu'à l'instant t_{BA} où le bord d'attaque atteint ce point ; à partir de ce moment, une intensité $i(t)$ proportionnelle à la cote $z(x, y)$ de l'aile doit pénétrer dans le réseau par ce nœud.

Un dispositif expérimental est réalisé pour satisfaire ces conditions aux limites : sa conception répond à un certain nombre d'exigences découlant, d'une part, de la permutation dans le temps de l'imposition du potentiel V et de celle de la dérivée normale dV/dz et, d'autre part, de la limitation matérielle du réseau qui conditionne la durée totale de passage de l'aile à travers le réseau.

Ces conditions aux limites sont affichées de façon périodique après avoir laissé, entre chaque période, le réseau revenir à l'état de repos : une visualisation est ainsi possible et permet, en un nœud donné, la mesure de la

tension électrique en fonction du temps qui est l'image du potentiel aérodynamique en fonction de x. Nos premiers calculs expérimentaux ont tout d'abord porté sur la vérification du principe de la méthode en comparant les résultats à ceux de calculs théoriques menés sur des ailes de forme en plan du type delta.

Dans les deux cas envisagés, la demi-envergure de l'aile est actuellement représentée par dix nœuds du réseau et l'effet d'incidence, qui nécessite des générateurs d'intensité, fonctions linéaires du temps, pour alimenter chacun de ces dix nœuds, est déterminé pour deux ailes de flèche (angle du bord d'attaque avec Oy) différentes. Nous comparons (*fig.* 2) l'évolution

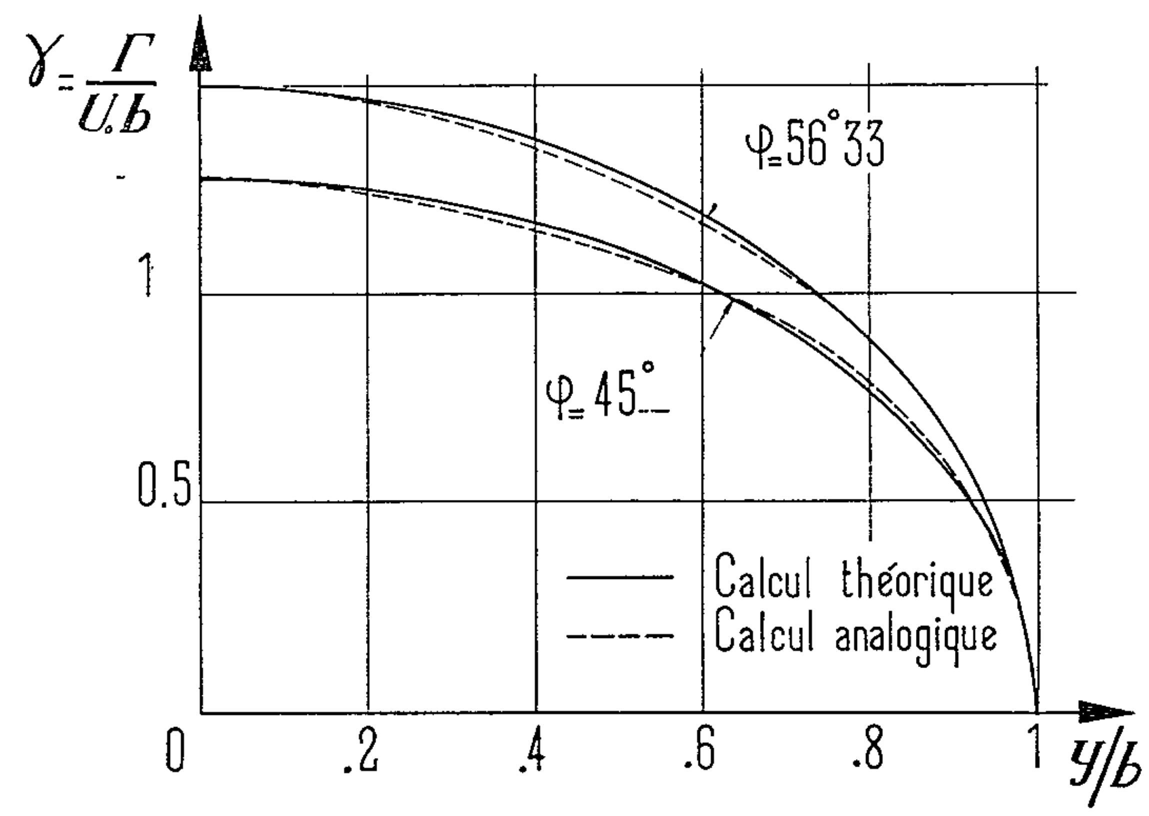


Fig. 2.

en envergure de la circulation réduite relative à ces deux ailes dans un écoulement où $M = \sqrt{2}$. Cette méthode s'applique actuellement au calcul d'une aile de forme en plan quelconque pour un effet de vrillage donné; la détermination d'un effet de cambrure nécessite des générateurs d'intensité ajustables dans le temps à la forme correspondante.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(*Laboratoire de Calcul analogique,*
Office National d'Études et de Recherches aéronautiques,
Châtillon-sous-Bagneux, Seine.)

AÉRODYNAMIQUE. — *Influence d'un jet gazeux sur une plaque plane parallèle à l'écoulement.* Note (*) de MM. **Albert Claria**, **Jean Piquemal** et **Fabien Sananes**, transmise par M. Léopold Escande.

Nous nous proposons d'examiner l'influence d'un jet gazeux sur une plaque plane parallèle à l'axe général de l'écoulement. Cette étude intéresse particulièrement les conditions de stabilité de certains types d'aérodynes dont les plans porteurs ou stabilisateurs se situent au voisinage immédiat du jet des propulseurs.

La comparaison des résultats d'essais, en soufflerie et en vol, d'un type particulier d'engin muni d'accélérateurs à carburant solide, nous a montré la présence d'un couple provenant d'un décalage de la ligne d'action des propulseurs par rapport à la ligne théorique. Pour expliquer ce phénomène, nous avons supposé que le couple additionnel pouvait être dû, en partie tout au moins, aux efforts engendrés par une accélération de l'écoulement autour des plans. Ceci implique, par conséquent, que le jet entraîne par effet de viscosité et en les accélérant les couches d'air comprises entre le jet et le plan.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons entrepris une étude systématique du phénomène dont nous donnons les premiers résultats.

Une série d'essais a été réalisée à la Poudrerie nationale de Saint-Médard-en-Jalles sur une plaque plane de 6 mm d'épaisseur disposée au-dessus des jets de deux accélérateurs à poudre, la sortie des tuyères se situant successivement à 0, 33, 66 et 100 % de la corde de la plaque (*fig.* 1).

Afin de déterminer le sens et la grandeur des efforts exercés sur la plaque par l'écoulement de l'air mis en vitesse par le jet, nous avons placé une série de prises de pression à la fois sur l'intrados et l'extrados de la plaque.

Nous avons ainsi effectué cinq essais (dont un de contrôle à 33 %) aux positions respectives du bord d'attaque de la plaque, à la sortie des tuyères, fixées précédemment. Les accélérateurs sont portés par un banc d'essai statique permettant la mesure de leur poussée. L'ensemble est contenu dans un stand dont une face est en communication directe avec l'atmosphère. La durée totale de combustion est de l'ordre de 3 s, le régime permanent d'écoulement du jet étant obtenu 0,1 s après la mise à feu. La connaissance du poids de la poudre, de la poussée et du temps de combustion, nous permet d'avoir une indication sur la vitesse moyenne au col des tuyères, dont la valeur est voisine de 2 000 m/s. Cette vitesse est pratiquement la même pour les cinq essais. Les pressions sur la plaque sont mesurées, en régime permanent, par rapport à la pression atmosphérique.

Les résultats obtenus après dépouillement de ces mesures, sont concrétisés par la courbe de la figure 2 donnant la valeur des efforts encaissés

par la plaque, en fonction de la position relative de la tuyère par rapport à la plaque.

Dans le cas présent, la caractéristique semble être linéaire et montre que, dans tous les cas, la résultante des pressions conduit à une aspiration de la plaque par le jet. Il semble, d'autre part, que les pressions induites à l'extrados soient négligeables par rapport à celles mesurées à

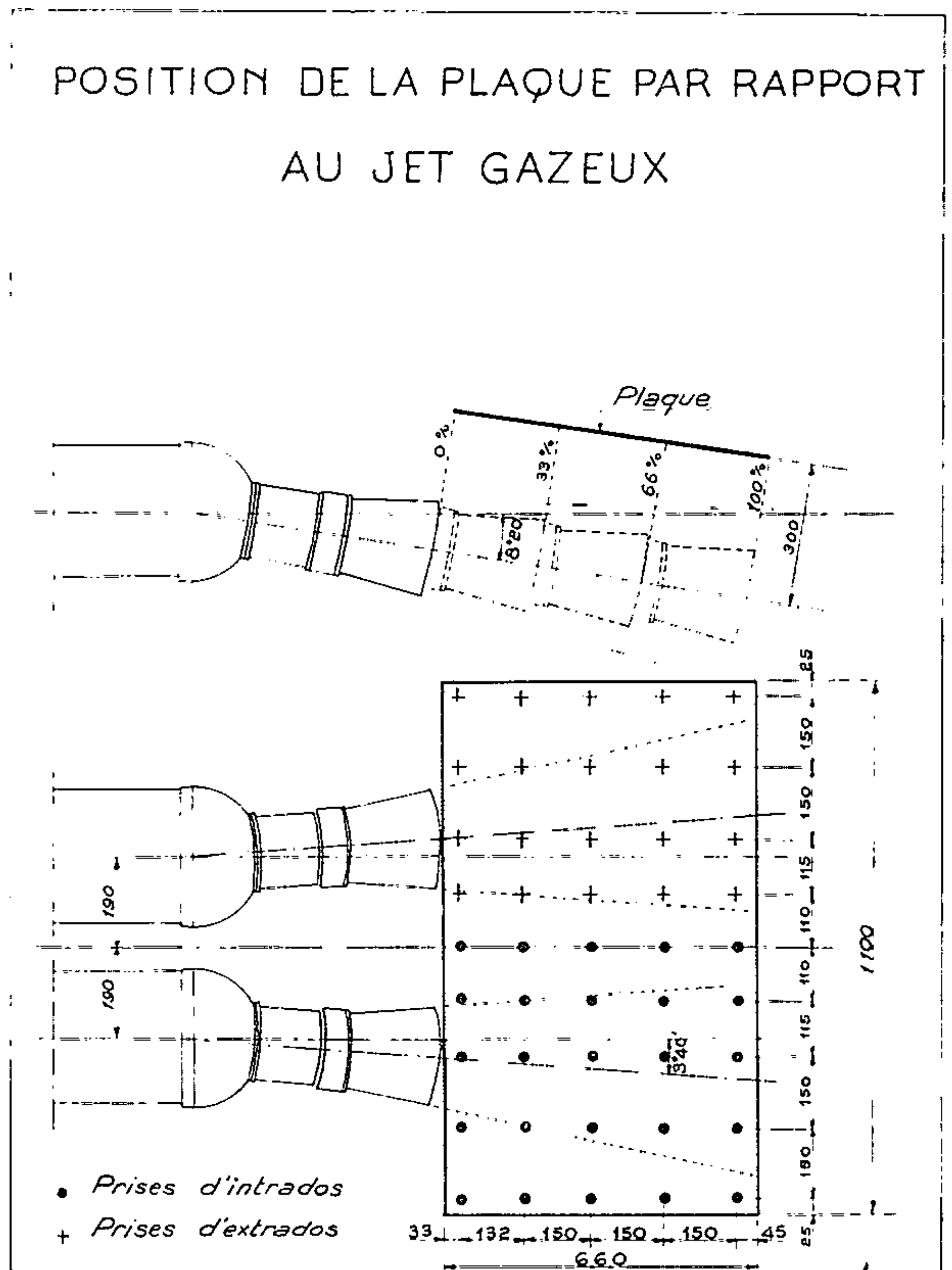


Fig. 1

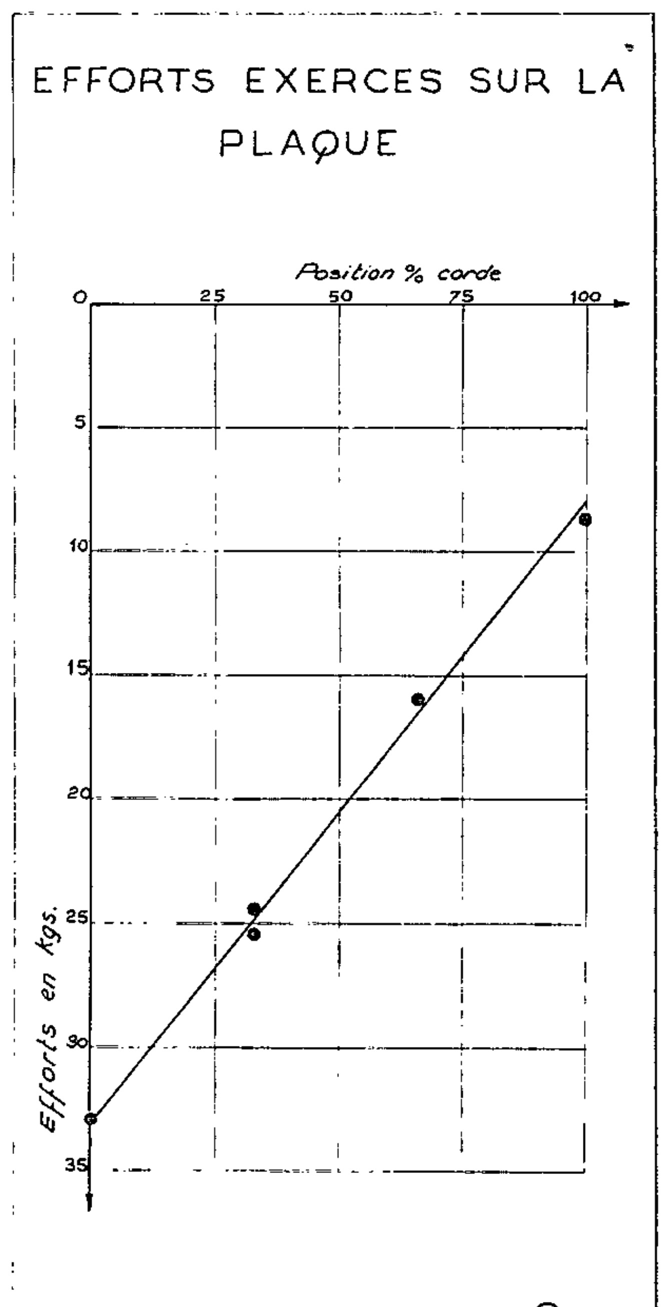


Fig. 2

l'intrados. Par ailleurs, il est à remarquer que les conditions d'expériences sont telles que l'intérieur du stand d'essai se trouve lui-même en légère dépression d'une quantité dont il faut tenir compte dans le calcul des efforts résultants.

Cette première étude destinée à vérifier l'existence du phénomène doit être complétée par d'autres expériences effectuées avec jet unique et permettant de définir l'influence d'autres paramètres.

Parallèlement une étude théorique doit permettre de relier ces résultats aux connaissances actuelles sur le comportement des jets en milieu infini.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Théorie conforme dans* C_6 *des particules de spin maximal* 1 *et* 1/2. Note (*) de MM. **Andrei Popovici**, **Anatole Hristev** et **Julien Popovici**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans C_6, V_6 ; H_6, E_6 (1) de signature $+++-+-$ s'unifient matrices, tenseurs de Dirac et tenseurs de L. de Broglie [tenseurs i_{ab}, $\varphi^{\pm}_{ab}$, $p^{\pm}_{ab}$ vérifiant ($\mathcal{D}$) et ($\mathcal{M}$) ou ($\mathcal{M}'$)]. Divergences (C), théorème ($\mathcal{M}''$) de la fusion, non-conservation de la parité pour les interactions faibles et transformation $\overline{m} = -m$ résultent automatiquement de la covariance dans C_6.

1° Soient (1) V_n et C_n la variété *riemannienne* et *conforme riemannienne*, de métriques

$$(1)\quad \begin{cases} ds^2 \equiv G_{ab}\,dx^a\,dx^b \equiv \sum (ds^{(a)})^2, & d\sigma^2 \equiv \gamma_{ab}\,dx^a\,dx^b \equiv \sum (d\sigma^{(\underline{a})})^2, \\ ds^{(a)} \equiv l^{(a)}_b\,dx^b, \quad d\sigma^{(\underline{a})} \equiv \lambda^{(\underline{a})}_b\,dx^b, & dx^a \equiv l^a_{(b)}\,ds^{(b)} \equiv \lambda^{\underline{a}}_{(\underline{b})}\,d\sigma^{(\underline{b})}. \end{cases}$$

ψ étant un scalaire de poids -1 en γ_{ab}, $G_{ab} \equiv \psi\gamma_{ab} \equiv \tilde{\gamma}_{ab}$ est une métrique de type Vrănceanu (1), *invariante pour les transformations conformes*. (a), (b), ...; $(\underline{a})$, $(\underline{b})$, ... sont les indices sur les congruences orthogonales $ds^{(a)}$ et $d\sigma^{(\underline{a})}$, en définissant une E_n *pseudoeuclidienne* et une H_n *conforme euclidienne* (de métriques $\delta_{(ab)}$, $\delta_{(ab)}/\psi$) $(a, b, c, \ldots = 1, \ldots, n)$. $T_{\ldots a \ldots}$ étant un tenseur quelconque, on a dans V_n

$$(2)\quad \begin{cases} (a)\ l^{(b)}_a \equiv l_{a(b)}, \quad G_{ab} \equiv l_{a(c)}\,l_{b(c)}, \quad G^{ab} \equiv l^a_{(c)}\,l^b_{(c)}, \quad \delta^a_b \equiv l_{b(c)}\,l^a_{(c)}, \\ (b)\ T_{\ldots a \ldots} \equiv l_{a(b)}\,T_{\ldots (b) \ldots}, \quad T^{\ldots a \ldots} \equiv l^a_{(b)}\,T_{\ldots (b) \ldots}, \quad T_{\ldots (a) \ldots} \equiv l_{b(a)}\,T^{\ldots b \ldots} \equiv l^b_{(a)}\,T_{\ldots b \ldots} \end{cases}$$

et les identités analogues dans C_n $\left(l_{a(c)} \equiv \psi^{1/2}\lambda_{a(\underline{c})}\right)$. À E_n se rattachent une algèbre de Clifford A_{N^2} de N^2 *matrices* de base constantes $E_{(z)}$ sur les congruences et l'espace Σ_n de *spineurs* φ_ρ, φ^*_ρ complexes conjugués $(n = 2\nu,\ N = 2^\nu;\ \rho = 1, \ldots, N;\ z = 1, \ldots, N^2)$ (V. Fok, É. Cartan, P. Rachevski).

2° Dans E_6 donnée par les congruences de V_6 de signature $+++-+-$, les matrices de l'algèbre A_{4^2} de Dirac (la matrice identité I exceptée), s'unifient dans un « *tenseur matriciel* »

$$i_{(ab)} \equiv -i_{(ba)} \qquad [i_{(a'b')} \equiv -i\gamma_{a'}\gamma_{b'},\ i_{(6a')} = \gamma_{a'}] \qquad (i^2 = -1),$$

en supposant seulement $\gamma_i\gamma_k + \gamma_k\gamma_i = 2\delta_{ik}$ $(a, b, c, \ldots = 1, \ldots, 6;$ $i, k, \ldots = 1, \ldots, 4;\ \lambda, \mu = 5, 6;\ a', b' = 1, \ldots, 5;\ \alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3)$. Pour a ou b fixe, $a \neq b$, $i_{(ab)}$ sont les pentades d'Eddington. Les matrices variables de type Fok $i_{(\underline{a}\underline{b})}$, i_{ab}, $i_{\underline{a}\underline{b}}$ dans H_6, V_6, C_6 sont

$$i_{(\underline{a}\,\underline{b})} \equiv \psi^{-1}\,i_{(ab)}, \qquad i_{ab} \equiv l_{a(c)}\,l_{b(d)}\,i_{(cd)}, \qquad i_{\underline{a}\,\underline{b}} \equiv \lambda_{a(\underline{c})}\,\lambda_{b(\underline{c})}\,i_{(cd)}.$$

Soient dans Σ_4, $\overset{1}{\varphi}_i$, $\overset{2}{\varphi}_i$ deux spineurs,

$$\varphi^+_i \equiv \varphi^*_i\,\gamma_4, \qquad \varphi^-_i \equiv \varphi^*_i\,\alpha_5 \equiv i\varphi^+_i\gamma_5.$$

Dans V_6, C_6, E_6, H_6, l'*unification des tenseurs de Dirac* de la particule de spin 1/2 donne un tenseur et un pseudotenseur « duals » $\varphi^{\pm}_{ab} \equiv -\varphi^{\pm}_{ba} \equiv \varphi^{\pm} i_{ab} \varphi$, les *densités de la charge-courant* ou du moment propre ou de l'action. Dans E_6 : moments magnéto-électriques $I_{(\alpha)}$, $J_{(\alpha)}$, spin $S_{(i)}$, courant électrique $C_{(i)}$, scalaire et pseudo-scalaire $J^{\pm}_{(0)} \equiv \varphi^{\pm}\varphi$ des masses propres = charges gravifiques. De même, *l'unification des tenseurs complexes de L. de Broglie* de la particule de spin maximal 1 donne un tenseur et un pseudo-tenseur « duals »

$$p^{\pm}_{ab} \equiv -p^{\pm}_{ba} \equiv \overset{2}{\varphi}{}^{*\pm} i_{ab} \overset{1}{\varphi}.$$

Dans E_6 : champs mésiques vectoriels quasi-magnétique et quasi-électrique $M_{(\alpha)}$, $N_{(\alpha)}$; champ mésique pseudo-scalaire $U_{(i)}$, potentiel vectoriel $V_{(i)}$, potentiels mésiques scalaire et pseudo-scalaire $N^{\pm}_{(0)} \equiv \overset{2}{\varphi}{}^{*\pm} \overset{1}{\varphi}$. On a dans E_6 les *identités « duales »*

$$(\mathcal{D}) \quad \begin{cases} \varphi^{+}_{(\beta\gamma)} \equiv -i\varphi^{-}_{(4\alpha)} \equiv I_{(\alpha)}, \quad \varphi^{+}_{(4\alpha)} \equiv -i\varphi^{-}_{(\beta\gamma)} \equiv -iJ_{(\alpha)}; \quad -\varphi^{+}_{(5i)} \equiv \varphi^{-}_{(6i)} \equiv S_{(i)}, \\ \varphi^{+}_{(6i)} \equiv \varphi^{-}_{(5i)} \equiv -iC_{(i)}; \quad \varphi^{\mp}_{(56)} \equiv \pm i J^{\mp}_{(0)} \end{cases}$$

et les identités analogues pour $p^{\pm}_{(ab)}$ (α, β, γ = permutations circulaires).

3° Soient dans E_6, $\varepsilon_{(abcdef)}$ le tenseur antisymétrique de Levi-Civita, | | et [ ] la permutation cyclique et antisymétrique. *L'identité matricielle fondamentale*

$$(F) \qquad i_{(ab)}\, i_{(cd)} = \delta_{(a|c)}\, \delta_{(d|b)} + \frac{1}{2}\, \varepsilon_{(abcdef)}\, i_{(ef)} + i\,\delta_{[(ac)}\, i_{(bd)]}$$

donne certaines identités matricielles (y compris les identités de Pauli et Géhéniau). Soient $P^{\pm}_{(ab)}$, $\mathfrak{T}_{(ab)}$, et $\Phi^{\pm}_{(ab)}$ $\Theta_{(ab)}$ les *tenseurs d'énergie-impulsion de type Maxwell* en $p^{\pm}_{(ab)}$ et $\varphi^{\pm}_{(ab)}$ dans E_6, « purs » et mixtes. La multiplication des identités matricielles par un produit adéquat de quatre spineurs donne les *identités tensorielles*

$$(\mathcal{M}) \quad \begin{cases} (a^{\pm}) \quad P^{\pm}_{(ab)} \equiv p^{\pm}_{(ac)} p^{\pm}_{(bc)} - N^{2\pm}_{(0)} \delta_{(ab)} \equiv 0, \quad (b) \quad \mathfrak{T}_{(ab)} \equiv \frac{1}{2} p^{|+}_{(ac)} p^{-|}_{(bc)} - N^{+}_{(0)} N^{-}_{(0)} \delta_{(ab)} \equiv 0, \\ (c^{\pm}) \quad \varepsilon_{(abcdef)} p^{\pm}_{(cd)} p^{\pm}_{(ef)} \equiv 8 N^{\pm}_{(0)} p^{\pm}_{(ab)}, \quad (d) \quad i p^{[+}_{(ac)} p^{-]}_{(bc)} \equiv 2 N^{[+}_{(0)} p^{-]}_{(ab)}, \\ (a'^{\pm}) \quad \Sigma p^{2\pm}_{(ab)} \equiv 6 N^{2\pm}_{(0)}, \quad (b') \quad p^{+}_{(ab)} p^{-}_{(ab)} \equiv 6 N^{+}_{(0)} N^{-}_{(0)}, \quad (c'^{\pm}) \quad \| p^{\pm}_{(ab)} \|^{\frac{1}{2}} \equiv N^{3\pm}_{(0)}. \end{cases}$$

On démontre : (α) Les *invariants fondamentaux* de $p^{\pm}_{(ab)}$ sont $3N^{2\pm}_{(0)}$, $3N^{4\pm}_{(0)}$, $N^{6\pm}_{(0)}$; (β) ($\mathcal{M}a$), ($\mathcal{M}c$) sont *équivalentes*; (γ) ($\mathcal{M}a^{+}$) (ou $\mathcal{M}a^{-}$) donne *toutes les identités algébriques* en $p^{+}_{(ab)}$ (ou $p^{-}_{(ab)}$), $\delta_{(ab)}$, $\varepsilon_{(abcdef)}$ covariantes dans E_{2n} (cas particulier : E_6) et de même ($\mathcal{M}b$, d). Des identités et des théorèmes analogues à ($\mathcal{M}$) et (α, β, γ) sont valables pour $\varphi^{\pm}_{(ab)}$, $J^{\pm}_{(0)}$. $\Phi^{\pm}_{(ab)} \equiv 0$, $\Theta_{(ab)} \equiv 0$ sont les formes covariantes dans E_6 des identités bilinéaires de Pauli. En vertu de ($\mathcal{M}a'$), $N^{\pm}_{(0)}$ dans E_6 et $\tilde{N}^{\pm}_{(0)}$ dans V_6 s'identifient; de même $J^{\pm}_{(0)}$ et $\tilde{J}^{\pm}_{(0)}$; dans C_6, on a $N^{\pm}_{0} \equiv \psi N^{\pm}_{(0)}$, $J^{\pm}_{0} \equiv \psi J^{\pm}_{(0)}$. Dans C_6, ($\mathcal{M}a$) donnent par contraction avec $\lambda_{d(\underline{a})} \lambda_{e(\underline{b})}$, en vertu de (2 b),

$$(\mathcal{M}') \quad \begin{cases} (a) \quad P^{\pm}_{ab} \equiv p^{\pm}_{ac}\, p_{b}{}^{c\pm} - N^{2\pm}_{0} \gamma_{ab} \equiv 0; \qquad \Phi^{\pm}_{ab} \equiv \varphi^{\pm}_{ac}\, \varphi_{b}{}^{c\pm} - J^{2\pm}_{0} \gamma_{ab} \equiv 0, \\ (a') \quad [P^{b\pm}_{a} N^{\pm}_{0}]_{,b} \equiv N^{\pm}_{0} p^{bc\pm} [p^{\pm}_{|ac}]_{,b|} + p^{\pm}_{ac} [p^{bc\pm} N^{\pm}_{0}]_{,b} \equiv 0; \qquad [\Phi^{b\pm}_{a} J^{\pm}_{0}]_{,b} \equiv 0. \end{cases}$$

Pour $N_0^{\pm} \neq 0$, en vertu de $(\mathfrak{M}c')$, $[p^{\pm}_{[ac]}]_{,0]} \equiv 0$ ($p^{\pm}_{ab}$ *roteurs*) donnent

$$(\mathrm{C}) \qquad [p^{ab\pm} N_0^{\pm}]_{,b} \equiv 0 \qquad ([p^{ab\pm}]_b \equiv 0 \text{ dans } V_6).$$

4° $\psi = C^2 N_0^{\pm}$ ou $\psi = C'^2 J_0^{\pm}$ donne $G_{ab} = C^2 N_0^{\pm} \gamma_{ab}$ (ou $C'^2 J_0^{\pm} \gamma_{ab}$); dans V_6, $\bar{\psi}$ [et donc $N^{\pm}_{(0)}$, $J^{\pm}_{(0)}$] sont des *constantes* (1) ($N^{\pm}_{(0)} \equiv 1$ ou $J^{\pm}_{(0)} \equiv 1$ pour $N_0^{\pm} \neq 0$, $J_0^{\pm} \neq 0$ et $C^2 = 1$, $C'^2 = 1$). Posant (1) p_{ab}, $q_{ab} = \lambda^{\pm} p^{\pm}_{ab}$ ($\lambda^{\pm} =$ Cte), *les équations* $(\mathfrak{A}c)$ *dans* C_6 *de la particule de spin maximal* 2 (1) *donnent en effet* $N^{\pm}_{(0)} =$ Cte. Dans V_6, $(\mathfrak{M}a)$ prennent donc la forme

$$(\mathfrak{M}'') \; G_{ab} = p^{\pm}_{ac} p_b^{.c\pm} \text{ ou } G_{ab} = \varphi^{\pm}_{ac} \varphi_b^{.c\pm} \; (N_0^{\pm} \neq 0 \text{ ou } J_0^{\pm} \neq 0)$$

G_{ab} est donc une *forme quadrilinéaire des spineurs* $\overset{1}{\varphi}_i$, $\overset{2}{\varphi}_i$ ou φ_i, φ_i^*; *le théorème de la fusion est donc démontré.*

5° L'opposition *particule-antiparticule* est fondée sur le changement de signe de *toutes les charges* (C_i, φ^{+}_{ik} en théorie classique); la covariance dans C_6 (V_6; H_6, E_6) implique alors le *changement de signe de toutes* les φ^{+}_{ab}, y compris du *spin* $-\varphi^{+}_{5i}$ (et donc du sens de la rotation interne) et de la *densité de la masse* pseudo-scalaire φ^{+}_{56} $([\Sigma p^{2\pm}_{(ab)}]^{1/2} \equiv \pm N^{\pm}_{(0)} \sqrt{6})$. *La non-conservation de la parité* pour les interactions faibles (T. Lee, C. Yang) et la *transformation* $\overline{m} = -m$ (J. Tiomno) résultent donc automatiquement de la covariance conforme dans C_6. Dans les interactions fortes et électromagnétiques conservant la parité, la parité variera alors deux fois (L. Okun).

(*) Séance du 9 septembre 1963.

(1) A. Popovici, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 528; A. Popovici, G. Mărgulesco et I. Teodoresco, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1610.

(*Chaire de Relativité,*
Faculté des sciences mathématiques et mécaniques, Bucarest.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la théorie quantique des effets magnéto-optiques moléculaires. Équations générales déterminant les fonctions d'onde perturbées.* Note (*) de MM. **Pierre Smet** et **Jacques Tillieu**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente, désignée par (A) (1), dont nous reprenons les notations, nous avons indiqué une expression nouvelle du pouvoir rotatoire naturel d'une molécule (2). Nous appliquons maintenant la même méthode de variation-perturbation à l'étude des effets magnéto-optiques moléculaires (effets Faraday et Cotton-Mouton) qui ont déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux théoriques [(3) à (6)]. Cette Note est consacrée à l'établissement des équations déterminant les perturbations de la fonction d'onde; celles-ci seront utilisées, dans une deuxième Note, pour calculer les moyennes des moments dipolaires électrique et magnétique, en vue de déterminer l'effet Faraday d'une molécule soumise à l'action simultanée d'une onde lumineuse et d'un champ magnétique stationnaire $\vec{B}'$.

Dans ces conditions, la molécule est l'objet de perturbations dérivant des potentiels vecteurs

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}_0 \left\{ \exp\left[i\left(\omega t - \vec{k}.\vec{r}\right)\right] + \exp\left[-i\left(\omega t - \vec{k}.\vec{r}\right)\right] \right\}, \tag{1.1}$$

$$\vec{A}'(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{B}' \wedge \vec{r}. \tag{1.2}$$

Son hamiltonien est alors

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} + H^{(2)}, \tag{2}$$

avec

$$H^{(0)} = \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{2m_j} \vec{p}_j^2 + V, \tag{2.0}$$

$$H^{(1)} = -\sum_j \frac{e_j}{m_j c} \left[\vec{A}_0 \exp\left(-i\vec{k}.\vec{r}_j\right).\vec{p}_j e^{i\omega t} + \vec{A}_0 \exp\left(+i\vec{k}.\vec{r}_j\right) p_j e^{-i\omega t}\right] - \vec{M}^{(0)}.\vec{B}', \tag{2.1}$$

$$\begin{aligned} H^{(2)} = & \sum_j \frac{e_j^2}{2m_j c^2} \vec{A}_0^2 \left[\exp\left(-2i\vec{k}.\vec{r}_j\right) e^{2i\omega t} + \exp\left(+2i\vec{k}.\vec{r}_j\right) e^{-2i\omega t} + 2\right] \\ & + \sum_j \frac{e_j^2}{2m_j c^2} \vec{A}_0 \left(\vec{B}' \wedge \vec{r}_j\right) \left[\exp\left(-i\vec{k}.\vec{r}_j\right) e^{i\omega t} + \exp\left(+i\vec{k}.\vec{r}_j\right) e^{-i\omega t}\right] \\ & + \sum_j \frac{e_j^2}{8m_j c^2} \left(\vec{B}' \wedge \vec{r}_j\right)^2. \end{aligned} \tag{2.2}$$

[Nous désignons l'opérateur moment magnétique non perturbé par $\vec{M}^{(0)}$ au lieu de $\vec{M}$ employé dans (A) et réservé ici au moment total.]

La fonction d'onde perturbée doit être développée jusqu'au second ordre en $\vec{A}_0$ et $\vec{B}'$, soit

$$\Psi(\vec{R}, t) = \Psi^{(0)}(\vec{R}, t) + \Psi^{(1)}(\vec{R}, t) + \Psi^{(2)}(\vec{R}, t), \tag{3}$$

$$\Psi^{(0)}(\vec{R}, t) = e^{-i\omega_0 t}\psi^{(0)}(\vec{R}), \tag{3.0}$$

$$\Psi^{(1)}(\vec{R}, t) = \left\{\vec{A}_0\left[\vec{F}^+ e^{i(\omega-\omega_0)t} + \vec{F}^- e^{-i(\omega+\omega_0)t}\right] + \overrightarrow{B'}.\overrightarrow{G}\right\}\psi^{(0)}, \tag{3.1}$$

$$\begin{aligned}\Psi^{(2)}(\vec{R}, t) = \Big\{ & (\vec{A}_0\otimes\vec{A}_0) : \left[\vec{\vec{S}}^+ e^{i(2\omega-\omega_0)t} + \vec{\vec{S}}^- e^{-i(2\omega+\omega_0)t} + \vec{\vec{S}}^0\right] \\ & + (\vec{A}_0\otimes\overrightarrow{B'}) : \left[\vec{\vec{T}}^+ e^{i(\omega-\omega_0)t} + \vec{\vec{T}}^- e^{-i(\omega+\omega_0)t}\right] \\ & + (\overrightarrow{B'}\otimes\overrightarrow{B'}) : \vec{\vec{U}}\Big\}\psi_0^{(0)}.\end{aligned} \tag{3.2}$$

En portant les expressions (3) dans l'équation d'évolution, on obtient une série d'équations aux dérivées partielles déterminant les diverses fonctions introduites. Pour $\vec{F}^\pm$ on retrouve les équations (A.7); le pseudo-vecteur $\overrightarrow{G}$ qui permet le calcul des susceptibilités magnétiques statiques [7] est solution de

$$\hbar\omega_0\overrightarrow{G}\psi_0^{(0)} - H^{(0)}(\overrightarrow{G}\psi_0^{(0)}) + \overrightarrow{M}^{(0)}\psi_0^{(0)} = 0. \tag{4}$$

Les fonctions du 2e ordre $\vec{\vec{S}}^+$, $\vec{\vec{S}}^-$, $\vec{\vec{S}}^0$ et $\vec{\vec{U}}$ permettraient d'interpréter des effets de seconde harmonique [8] et des termes en $\overrightarrow{B'}$ d'ordre supérieur à 2; elles n'interviendront pas dans la suite de la présente étude.

Le pseudo-tenseur $\vec{\vec{T}}^\varepsilon$ ($\varepsilon = \pm$) est solution de

$$\begin{aligned}& -\hbar(\varepsilon\omega-\omega_0)(\vec{A}_0\otimes\overrightarrow{B'}) : \vec{\vec{T}}^\varepsilon\psi_0^{(0)} - H^{(0)}\left[(\vec{A}_0\otimes\overrightarrow{B'}) : \vec{\vec{T}}^\varepsilon\psi_0^{(0)}\right] \\ & + \sum_j \frac{e_j}{m_j c}\exp(-i\varepsilon\vec{k}.\vec{r}_j)(\vec{A}_0\otimes\overrightarrow{B'}) : (\vec{p}_j\otimes\overrightarrow{G})\psi_0^{(0)} \\ & + (\overrightarrow{B'}\otimes\vec{A}_0) : (\overrightarrow{M}^{(0)}\otimes\vec{F}^\varepsilon)\psi_0^{(0)} \\ & - \sum_j \frac{e_j^2}{2m_j c^2}\vec{A}_0(\overrightarrow{B'}\wedge\vec{r}_j)\exp(-i\varepsilon\vec{k}.\vec{r}_j)\psi_0^{(0)} = 0.\end{aligned} \tag{5}$$

En utilisant les développements (A.8), (A.9) et

$$\vec{\vec{T}}^\varepsilon = \vec{\vec{T}}_1^\varepsilon + \vec{k}.\vec{\vec{\vec{T}}}_2^\varepsilon, \tag{6}$$

le pseudo-tenseur $\vec{\vec{T}}_1^\varepsilon$ est solution de

$$\begin{aligned}& -\hbar(\varepsilon\omega-\omega_0)(\vec{A}_0\otimes\overrightarrow{B'}) : \vec{\vec{T}}_1^\varepsilon\psi_0^{(0)} - H^{(0)}\left[(\vec{A}_0\otimes\overrightarrow{B'}) : \vec{\vec{T}}_1^\varepsilon\psi_0^{(0)}\right] \\ & + \sum_j \frac{e_j}{m_j c}(\vec{A}_0\otimes\overrightarrow{B'}) : (\vec{p}_j\otimes\overrightarrow{G})\psi_0^{(0)} \\ & + (\overrightarrow{B'}\otimes\vec{A}_0) : (\overrightarrow{M}^{(0)}\otimes\vec{F}_1^\varepsilon)\psi_0^{(0)} \\ & - \sum_j \frac{e_j^2}{2m_j c^2}\vec{A}_0(\overrightarrow{B'}\wedge\vec{r}_j)\psi_0^{(0)} = 0.\end{aligned} \tag{7.1}$$

Si l'on néglige les effets quadrupolaires électriques, seule jouera un rôle la partie $\vec{\vec{\vec{T}}}{}'^{\varepsilon}_2$ de $\widetilde{\vec{\vec{T}}}{}^{\varepsilon}_2$ qui est antisymétrique par rapport aux deux indices intervenant dans la multiplication contractée avec $\vec{k}$ et $\vec{A}_0$. On montre facilement qu'on peut alors remplacer cette quantité pseudo-tensorielle de rang 3, par le tenseur vrai de rang 2, noté $\vec{\vec{T}}{}^{\varepsilon}_2$, de composantes

$$T^{\varepsilon}_{2,kl} = \frac{1}{2}\sum_{i,j} \varepsilon_{ijk} T'^{\varepsilon}_{2,ijl}$$

(avec ε_{ijk} pseudo-tenseur complètement antisymétrique de Levi-Civita, et $T'^{\varepsilon}_{2,ijl} = - T'^{\varepsilon}_{2,jil}$), $\vec{\vec{T}}{}^{\varepsilon}_2$ est alors solution de

$$(7.2)\quad \begin{aligned} &-\hbar(\varepsilon\omega-\omega_0)\left[\left(\vec{k}\wedge\vec{A}_0\right)\otimes\widetilde{\vec{B}}'\right]:\vec{\vec{T}}{}^{\varepsilon}_2\psi_0^{(0)} - H^{(0)}\left\{\left[\left(\vec{k}\wedge\vec{A}_0\right)\otimes\widetilde{\vec{B}}'\right]:\vec{\vec{T}}{}^{\varepsilon}_2\psi_0^{(0)}\right\} \\ &\quad - i\varepsilon\left[\left(\vec{k}\wedge\vec{A}_0\right)\otimes\widetilde{\vec{B}}'\right]:\left(\widetilde{\vec{M}}{}^{(0)}\otimes\widetilde{\vec{G}}\right)\psi_0^{(0)} \\ &\quad + \left[\widetilde{\vec{B}}'\otimes\left(\vec{k}\wedge\vec{A}_0\right)\right]:\left(\widetilde{\vec{M}}{}^{(0)}\otimes\widetilde{\vec{F}}{}^{\varepsilon}_2\right)\psi_0^{(0)} \\ &\quad + i\varepsilon\sum_j \frac{e_j^2}{4m_jc^2}\left(\vec{k}\wedge\vec{A}_0\right).\left[\vec{r}_j\wedge\left(\widetilde{\vec{B}}'\wedge\vec{r}_j\right)\right]\psi_0^{(0)} = 0. \end{aligned}$$

Dans (7.1) et (7.2) les fonctions $\vec{F}^{\varepsilon}_1$ et $\widetilde{\vec{F}}{}^{\varepsilon}_2$ sont déterminées par les équations (A.10) et (A.11).

Le calcul de la moyenne sur les orientations de la molécule montrera que, seules les parties antisymétriques de $\widetilde{\vec{\vec{T}}}{}^{\varepsilon}_1$ et $\vec{\vec{T}}{}^{\varepsilon}_2$ interviennent dans le calcul de l'effet Faraday. Nous pouvons les remplacer par leurs vecteurs duaux, soit le vrai vecteur $\vec{T}^{\varepsilon}_1$ et le pseudo-vecteur $\widetilde{\vec{T}}{}^{\varepsilon}_2$ ([9]) qui obéissent finalement aux équations

$$(7.1')\quad \begin{aligned} &-\hbar(\varepsilon\omega-\omega_0)\vec{T}^{\varepsilon}_1\psi_0^{(0)} - H^{(0)}\left[\vec{T}^{\varepsilon}_1\psi_0^{(0)}\right] + \sum_j \frac{e_j}{2m_jc}\left(\vec{p}_j\wedge\widetilde{\vec{G}}\psi_0^{(0)}\right) \\ &\quad - \frac{1}{2}\left(\widetilde{\vec{M}}{}^{(0)}\wedge\vec{F}^{\varepsilon}_1\psi_0^{(0)}\right) - \sum_j \frac{e_j^2}{2m_jc^2}\vec{r}_j\psi_0^{(0)} = 0, \end{aligned}$$

$$(7.2')\quad \begin{aligned} &-\hbar(\varepsilon\omega-\omega_0)\widetilde{\vec{T}}{}^{\varepsilon}_2\psi_0^{(0)} - H^{(0)}\left[\widetilde{\vec{T}}{}^{\varepsilon}_2\psi_0^{(0)}\right] \\ &\quad - \frac{1}{2}i\varepsilon\left(\widetilde{\vec{M}}{}^{(0)}\wedge\widetilde{\vec{G}}\psi_0^{(0)}\right) - \frac{1}{2}\left(\widetilde{\vec{M}}{}^{(0)}\wedge\widetilde{\vec{F}}{}^{\varepsilon}_2\psi_0^{(0)}\right) = 0. \end{aligned}$$

Dans le passage de (7.2) à (7.2′), le dernier terme a été négligé, car sa contribution aux moments dipolaires disparaît par suite de la moyenne sur les orientations.

Si la fonction $\psi_0^{(0)}$ est réelle, on voit facilement d'après les équations ci-dessus, que $\vec{T}^{\varepsilon}_1$ est réelle, tandis que $\widetilde{\vec{G}}$ et $\widetilde{\vec{T}}{}^{\varepsilon}_2$ sont imaginaires pures.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) A. Crémieu, P. Smet et J. Tillieu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 843.

(2) *Voir* également l'article récent de M. Karplus et H. J. Kolker, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1493, où sont indiquées les mêmes équations et formules.

(3) M. Born et P. Jordan, *Elementare Quantenmechanik*, Springer Verlag, 1930, p. 267.

(4) L. Rosenfeld, *Z. Physik*, 57, 1929, p. 835.

(5) M. P. Groenewege, *Mol. Phys.*, 5, 1962, p. 541.

(6) W. J. A. Goossens, *Thèse*, Université de Leyde, 1958.

(7) *Voir*, par exemple, J. Tillieu et J. Guy, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1203.

(8) *Voir*, par exemple, P. A. Franken et J. F. Ward, *Rev. Mod. Phys.*, 35, 1963, p. 23.

(9) Ne pas confondre $\overset{\frown}{\vec{T}}{}^{\varepsilon}_{1}$ et $\vec{T}^{\varepsilon}_{1}$, ni $\overset{\frown}{\vec{\vec{T}}}{}^{\varepsilon}_{2}$, $\vec{\vec{T}}{}^{\varepsilon}_{2}$ et $\overset{\frown}{T}{}^{\varepsilon}_{2}$ qui se distinguent par leur rang, donc par leur nombre de composantes.

(*Département de Physique, Faculté des Sciences,*
50, *rue Gauthier-de-Châtillon, Lille.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Test de deux modèles isobariques dans la diffusion méson π-proton à la résonance* (3/2, 3/2). Note (*) de M. **Tamer Becherrawy**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons voulu essayer deux modèles pour la résonance (3/2, 3/2) qui permettent d'étendre les méthodes habituelles de la théorie des champs au traitement de cette résonance. Nous obtenons pour la diffusion $\pi^+ - p$ un résultat en excellent accord avec l'expérience et avec d'autres calculs théoriques.

Nous nous proposons d'étudier deux modèles isobariques pour la résonance (3/2, 3/2), dont l'un utilise un propagateur pour cette résonance traitée comme « particule élémentaire » de spin 3/2, et l'autre le projecteur de cet état de spin. Le premier modèle nous a servi à calculer la section efficace différentielle de la diffusion $\pi^+ - p$ à la première résonance, tandis que le second ne donne que la section efficace totale.

1. *Modèle du propagateur.* — Ce modèle a été utilisé récemment par G. Bordes [1] et J.-M. Abillon [2], ainsi que, de façon indépendante, par M. Gourdin et Ph. Salin [3]. Il est basé sur les travaux théoriques antérieurs de plusieurs auteurs japonais [4]. Il consiste à prendre pour propagateur de la particule de spin 3/2 :

$$\mathcal{P}_{\mu\nu} = \frac{-i}{(2\pi)^4}\,\frac{1}{\underline{t}^2 - M^{*2} + i\alpha}(\underline{t}\gamma + W)\left\{g_{\mu\nu} - \frac{1}{3}\gamma_\mu\gamma_\nu - \frac{1}{3W}(\gamma_\mu t_\nu - \gamma_\nu t_\mu) - \frac{2}{3W^2}t_\mu t_\nu\right\},$$

où t_μ est le quadrivecteur impulsion-énergie de l'isobare, W son énergie dans son système propre et $M^\star$ sa « masse » propre (1230 MeV).

L'hamiltonien décrivant l'interaction de l'isobare $N^\star$, du méson π et du nucléon peut s'écrire, d'après Minami et coll. [4],

$$\mathcal{H}_{\pi NN^\star} = \frac{G}{m}\,\overline{\Psi}_\lambda\,\psi\,\partial^\lambda\Phi,$$

où Ψ_λ, ψ, Φ sont les champs de l'isobare, du nucléon et du pion, G étant une constante de couplage.

Les règles de Feynman donnent, pour le processus de la figure 1 décrivant la diffusion, à l'aide du propagateur écrit plus haut, l'élément de matrice

$$\mathfrak{M} = \frac{G^2}{8\pi^2 m^2}\,\frac{1}{(\underline{p}+\underline{q})^2 - M^{*2} + i\alpha}\sqrt{\frac{M^2}{EE'\omega\omega'}}\,\overline{w}^{s'}(\vec{p}\,')\,q'^\mu R_{\mu\nu}q^\nu w^s(\vec{p})\,\delta^4(\underline{p}+\underline{q}-\underline{p}'-\underline{q}'),$$

où

$$R_{\mu\nu} = (W + \underline{t}\gamma)\left[g_{\mu\nu} - \frac{1}{3}\gamma_\mu\gamma_\nu - \frac{1}{3W}(\gamma_\mu t_\nu - \gamma_\nu t_\mu) - \frac{2}{3W^2}t_\mu t_\nu\right].$$

Ceci nous donne la section efficace différentielle

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{32\pi^2}\,\frac{q'^2}{V_r}\,\frac{dq'}{d(E'+\omega')}\,\frac{G^4}{m^4}\,\frac{M^2}{EE'\omega\omega'}\mathrm{Tr}\left\{R_{\mu\nu}q'^\mu q^\nu \Lambda_+(p)\,\gamma_\sigma R^+_{\rho\sigma}q'^\rho q^\sigma \Lambda_+(p')\right\},$$

où

$$\Lambda_+(p) = \frac{p\gamma + M}{2M} \quad \text{et} \quad \vec{V}_r = \frac{\vec{q}}{\omega} - \frac{\vec{p}}{E}$$

est la vitesse relative.

Dans le système du centre de masse, le calcul donne

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{G^4}{48\pi^2 m^4} \frac{p^4}{(W^2 - M^{*2})^2 + \alpha^2} (E+M)^2 \left(\frac{1}{3} + \cos^2\theta\right)$$

et pour la section efficace totale

$$\sigma = \frac{G^4}{18\pi m^4} \frac{p^4}{(W^2 - M^{*2})^2 + \alpha^2} (E+M)^2.$$

En admettant que l'expression doit être du type Breit-Wigner en $1/[(W - M^*)^2 + (\Gamma^2/4)]$, on est conduit à prendre

$$\alpha^2 = (M^* + W)^2 \frac{\Gamma^2}{4};$$

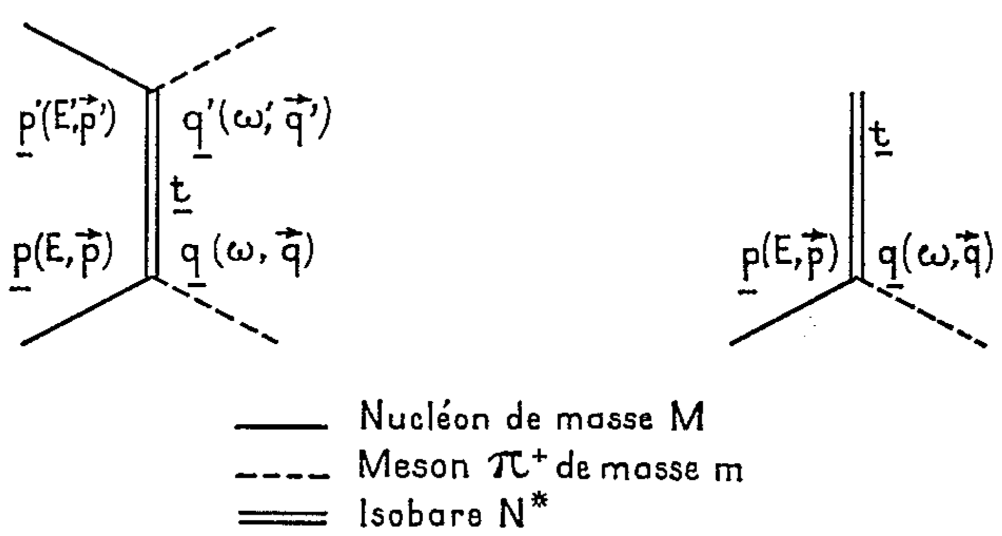


Fig. 1. Fig. 2.

Γ (largeur variable de la résonance) est obtenu en identifiant ce résultat à la formule phénoménologique de Brueckner ([5]) :

$$\sigma = \frac{2\pi}{q^2} \frac{\Gamma^2}{(W - M^*)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}},$$

ce qui donne pour Γ l'expression

$$\Gamma = \frac{G^2}{6\pi} \frac{p^3}{m^2} \frac{E+M}{W+M^*}.$$

Nous retrouvons ainsi, à une différence insignifiante près, l'expression obtenue par G. Bordes ([1]) par une autre méthode [nous avons pris le facteur de forme $F(W^2) \simeq 1$]. En donnant à G la valeur donnée par G. Bordes, ($G^2 \simeq 6{,}1$), le calcul montre que pour une énergie cinétique de 200 MeV du π dans le système du laboratoire, on a

$$\Gamma \simeq 163\ \text{MeV}, \quad p \simeq 254\ \text{MeV}, \quad W \simeq 1\,242\ \text{MeV},$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 7{,}17\,(1 + 3\cos^2\theta) \quad \text{mb},$$

ce qui donne la bonne distribution angulaire et le bon ordre de grandeur de la section efficace différentielle [*voir* Jackson [6]] pour la section efficace totale

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega}\, d\Omega = 180,20 \text{ mb}.$$

2. *Méthode du projecteur*. — G. Bordes, B. Jouvet et J.-M. Abillon [7] ont montré qu'une méthode de factorisation permet de simplifier le calcul, si l'on ne s'intéresse qu'à la section efficace totale. Elle consiste à écrire

$$\frac{d\sigma}{dW^2} = \frac{1}{\pi}\, \frac{\alpha}{(W^2 - M^{*2})^2 + \alpha^2}\, \sigma' \equiv \rho(W^2)\, \sigma',$$

où α est donné comme plus haut et σ' est la section efficace de processus de la figure 2, où l'isobare joue le rôle d'une « particule » sortante. Ce calcul fait intervenir le projecteur

$$Q_{\mu\nu} = \frac{t\gamma + W}{2W}\left[g_{\mu\nu} - \frac{1}{3\gamma_\mu\gamma_\nu} - \frac{1}{3W}(\gamma_\mu t_\nu - \gamma_\nu t_\mu) - \frac{2}{3W^2} t_\mu t_\nu\right].$$

L'application des règles de Feynman donne, pour σ', l'expression

$$\sigma' = \frac{\pi G^2}{3m^2}\, \frac{p(E + M)}{W}\, \delta(W - E - \omega),$$

d'où

$$\sigma = \int \sigma' \rho(W^2)\, 2W\, dW = \frac{G^4}{18\pi m^4}\, \frac{p^4 (E + M)^2}{(W^2 - M^{*2})^2 + \alpha^2}.$$

Les méthodes donnent le même résultat.

Ces tests nous permettent d'envisager avec confiance l'utilisation de ces modèles pour traiter des processus plus compliqués, et aussi leur extension aux résonances supérieures du nucléon.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) G. Bordes, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 612.

(2) J.-M. Abillon, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3605.

(3) M. Gourdin et Ph. Salin, *Nuovo Cimento*, 27, 1963, p. 193 et 309.

(4) S. Minami, T. Nakano, K. Nishijima, H. Okonogi et E. Yamada, *Prog. Theor. Phys.* (Japon), 8, 1952, p. 531; Y. Takakashi et H. Umezawa, *Prog. Theor. Phys.* (Japon), 9, 1953, p. 14.

(5) H. Bethe et F. de Hoffmann, *Meson and fields*, Row, Peterson and Co, Evanston (Illinois), II, p. 131.

(6) J. D. Jackson, *The Physics of elementary particles*, Princeton University Press, p. 15.

(7) G. Bordes et B. Jouvet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1007; J.-M. Abillon, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1011; B. Jouvet, J.-M. Abillon et G. Bordes, *Phys. Letters*, 6, 1963, p. 273.

(*Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Observation d'une précession cohérente lors de l'excitation de niveaux atomiques par bombardement d'électrons pulsés.* Note (*) de Mlle **Odette Nédelec**, Mme **Marie-Noël Deschizeaux** et M. **Jean-Claude Pebay-Peyroula**, transmise par M. Louis Néel.

Le bombardement d'une vapeur atomique par des électrons lents s'est révélé être une méthode d'excitation sélective de sous-niveaux Zeeman et a permis l'étude de la résonance magnétique de divers niveaux atomiques excités [(1), (2)]. En outre, la direction du pinceau d'électrons impose une direction privilégiée permettant l'observation de la dépolarisation magnétique (3). Le but de la présente Note est de décrire une expérience mettant en évidence une précession cohérente des spins des niveaux excités par des électrons pulsés. Cette expérience est en relation étroite avec celle de dépolarisation magnétique et avait été suggérée par A. Kastler (4) dans le cas d'une excitation optique par une lumière modulée. La possibilité d'emploi du bombardement électronique rend cette excitation modulée très facile à réaliser.

Rappelons la description classique de l'expérience proposée par A. Kastler : la lumière de résonance se propageant suivant Oy, polarisée rectilignement avec son vecteur électrique suivant Oz, crée des atomes excités à chaque pulsation lumineuse. Le dipôle rayonnant ainsi créé dans la direction Oz est entraîné par la précession de Larmor autour du champ magnétique H_0 d'axe Ox. Lorsque la pulsation de la lumière est égale à $2\,\omega_L$, ω_L pulsation de Larmor dans le champ H_0, de nouveaux atomes seront excités chaque fois que les dipôles, précédemment créés, sont alignés suivant l'axe Oz. Les dipôles créés par les impulsions successives tourneront tous en accord de phase et l'émission sera identique à celle d'un dipôle tournant unique. En particulier, la lumière émise suivant la direction Oz sera modulée à la fréquence $\omega = 2\,\omega_L$. Remarquons que l'excitation a été supposée très brève par rapport à la période de précession de Larmor, il y a alors possibilité d'observer une modulation à $2\,\omega_L$ la pulsation de l'excitation pouvant être $2\,\omega_L$, ω_L, $\omega_L/2$, ...

L'emploi du formalisme développé par Cohen-Tannoudji [(5), (6)] permet de donner une interprétation très simple de ce type d'expérience. Nous allons montrer les étapes de cette interprétation dans le cas de l'excitation optique d'un niveau $J = 1$ à partir d'un niveau fondamental $J = 0$ (cas, par exemple, de la raie de résonance du mercure ou du zinc). Nous supposerons qu'à un instant donné le nombre d'atomes excités, créés, est proportionnel à $(1 + \cos \omega t)$. L'équation d'évolution de la matrice densité de l'état excité sera alors

$$\frac{d}{dt}\sigma_{mm'} = \sigma^0_{mm'}\,\frac{1}{2}\left(1 + \frac{e^{i\omega t}}{2} + \frac{e^{-i\omega t}}{2}\right) - i(m - m')\,\omega_L\sigma_{mm'} - \Gamma\sigma_{mm'},$$

σ_0 représente la matrice d'excitation, l'excitation étant supposée réalisée par une lumière d'intensité continue, ω_L est la fréquence de Larmor, Γ l'inverse de la durée de vie de l'état excité. Les seuls termes non nuls de la matrice densité de l'état excité seront en régime stationnaire ($t \gg 1/\Gamma$)

$$\sigma_{+1-1} = \sigma_{-1-1} = \frac{1}{\Gamma} + \frac{e^{i\omega t}}{2(\Gamma + i\omega)} + \frac{e^{-i\omega t}}{2(\Gamma - i\omega)},$$

$$\sigma_{-1+1} = \sigma^{*}_{+1-1} = \frac{1}{\Gamma - 2i\omega_L} + \frac{e^{i\omega t}}{2(\Gamma + i\omega - 2i\omega_L)} + \frac{e^{-i\omega t}}{2(\Gamma - i\omega - 2i\omega_L)}.$$

En appliquant la matrice d'observation, l'intensité observée correspondant à une vibration σ polarisée selon Oy ou Oz sera respectivement proportionnelle à

$$(1)\quad \frac{1}{\Gamma} \mp \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + 4\omega_L^2} + \frac{\cos(\omega t - \varphi_1)}{\sqrt{\Gamma^2 + \omega_2}} \mp \frac{\cos(\omega t - \varphi_2)}{2\sqrt{\Gamma^2 + (\omega - 2\omega_L)^2}} \mp \frac{\cos(\omega t - \varphi_3)}{2\sqrt{\Gamma^2 + (\omega + 2\omega_L)^2}},$$

avec

$$\operatorname{tg}\varphi_1 = \frac{\omega}{\Gamma}, \qquad \operatorname{tg}\varphi_2 = \frac{\omega - 2\omega_L}{\Gamma}, \qquad \operatorname{tg}\varphi_3 = \frac{\omega + 2\omega_L}{\Gamma}.$$

Les deux premiers termes décrivent l'effet Hanle. Le troisième terme montre une modulation banale dont l'amplitude diminue lorsque la fréquence augmente. Les deux derniers termes mettent en évidence la modulation résonnante observable avec un maximum d'intensité lorsque $\omega = 2\omega_L$.

Le cas de l'excitation électronique, le jet étant perpendiculaire à H_0, peut être traité de façon phénoménologique en l'assimilant à une excitation non isotrope par rapport à H_0. Le nombre d'atomes excités créés à l'instant t est une fonction périodique complexe du temps dépendant, en particulier, des variations de section efficace de collision en fonction de l'énergie des électrons. En considérant la première composante de Fourier de cette fonction périodique, on retrouvera un résultat analogue à (1).

Pour réaliser l'expérience, nous utilisons une cellule à bombardement électronique analogue à celles utilisées dans les précédentes études [(1), (2), (3)]. Le faisceau d'électrons pulsés est obtenu en appliquant sur la grille une tension continue d'accélération de quelques volts et en connectant le circuit cathode-plaque à la sortie d'un oscillateur à quartz. Une puissance d'environ 50 mW est suffisante et l'intensité efficace du pinceau d'électrons est de l'ordre de 1 mA. La cellule est placée dans un champ magnétique H_0 de direction Ox, le jet d'électrons étant dirigé suivant Oz. On observe la modulation de la lumière émise à l'aide d'un dispositif de détection analogue à celui décrit précédemment (2). La précession cohérente a été observée dans les deux cas suivants :

a. Sur le niveau 4^3P_1 *du zinc.* — La longue durée de vie de ce niveau semblait, à première vue, être un facteur favorable pour la mise en évidence

du phénomène en permettant d'utiliser des fréquences de modulation assez basses de l'ordre du mégacycle. Cependant, pour ne pas limiter artificiellement la durée de vie par les collisions atomes excités électrodes de la cellule, l'emploi d'une cellule de grandes dimensions est nécessaire (7) et le faisceau électronique, long de 30 mm environ, est fortement dévié par le champ magnétique transversal. L'effet a, cependant, été mis en évidence par observation de la raie $4^3P_1 - 4^1S_0$ (3 076 Å), mais avec un rapport signal/bruit assez faible ($\nu = 2$ Mc/s, $H_0 = 0,47$ gauss).

b. Sur le niveau 6^3F_4 *du mercure.* — L'observation des phénomènes liés au niveau 6^3F_4 peut se faire par l'intermédiaire de la transition $6^3D_3 - 6^3P_2$ (3 651 Å), l'observation directe de la transition infrarouge $6^3F_4 - 6^3D_3$ étant plus difficile. Dans le cas de la résonance magnétique observée par la variation de la polarisation de la lumière, l'interprétation est simple (1). Dans le cas de phénomènes liés à la cohérence, l'interprétation suppose une transmission de la cohérence le long de la cascade de désexcitation (8).

L'excellent rapport signal/bruit obtenu lors de l'observation de la résonance magnétique du niveau 6^3F_4 par cette voie indirecte nous a conduits à étudier dans les mêmes conditions l'excitation par électrons pulsés. Le signal résonnant a été observé de façon très satisfaisante avec une fréquence de modulation du jet d'électrons de 20 Mc/s, à un champ $H_0 = 5,7$ gauss, valeur en accord avec la valeur du facteur de Landé déterminée précédemment (1). Les conditions pour lesquelles la modulation a pu être observée, en accord avec l'étude théorique, sont résumées dans le tableau suivant :

Direction, observation.	Polariseur.	Modulation résonnante.
Perpendiculaire à H_0.	Sans	oui
	σ	oui
	π	non
Parallèle à H_0.	Sans	non
	Avec (position quelconque)	oui

Le phénomène de cascade complique la forme de raie. L'étude expérimentale et les calculs correspondants feront l'objet d'une publication ultérieure.

La puissance de radiofréquence nécessaire pour observer la précession cohérente est uniquement liée à la structure du canon électronique et non à la durée de vie du niveau excité. L'observation pourra donc être faite pour des niveaux de très courte durée de vie pour lesquels la nécessité d'un champ de radiofréquence intense rend pratiquement impossibles des expériences de résonance magnétique.

(*) Séance du 4 novembre 1963.
(1) J.-C. PEBAY-PEYROULA, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 669; et 721.
(2) Mlle O. NEDELEC et J.-C. PEBAY-PEYROULA, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1951.
(3) Mme A. FAURE, Mlle O. NÉDELEC et J.-C. PEBAY-PEYROULA, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5088.
(4) A. KASTLER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2396.
(5) C. COHEN-TANNOUDJI, *Rendi Conti S. I. F.*, XVII Corso, p. 240.
(6) C. COHEN-TANNOUDJI, *Ann. Physique*, 7, 1962, p. 423-460 et 469-504.
(7) A. D. MAY, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1371.
(8) J.-C. PEBAY-PEYROULA et Mlle O. NÉDELEC, *Le bombardement électronique, méthode d'excitation sélective de niveaux atomiques, IIIe Congrès d'Électronique quantique*, Paris, février 1963 (sous presse).

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal et Laboratoire de Physique générale, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Comparaison des constantes théoriques d'écran magnétique et des susceptibilités diamagnétiques des molécules* H_2, HD *et* D_2, *compte tenu de l'effet de vibration.* Note (*) de MM. **Bernard Mangeot**, **Jean Guy** et Mlle **Françoise Cabaret**, présentée par M. Paul Pascal.

Les constantes d'écran magnétique $\bar{\sigma}$ associées aux divers noyaux actifs présents dans une molécule ne sont en général déterminées théoriquement que pour la configuration nucléaire d'équilibre (positions relatives des noyaux supposées invariantes). L'effet de moyenne dû aux vibrations de la molécule est difficilement accessible par suite de nos connaissances le plus souvent insuffisantes des courbes de potentiel relatives aux vibrations normales. Le calcul peut toutefois être mené à bien pour les molécules H_2, HD et D_2 en utilisant un potentiel de Morse convenable déduit des données spectroscopiques. Nous avons ainsi obtenu

$$\bar{\sigma}(D_2) > \bar{\sigma}(HD) > \bar{\sigma}(H_2),$$

avec les valeurs numériques

$$\bar{\sigma}(D_2) - \bar{\sigma}(HD) = 0{,}050.10^{-6}, \qquad \bar{\sigma}(HD) - \bar{\sigma}(H_2) = 0{,}042.10^{-6}.$$

Il est facile de calculer dans les mêmes conditions les susceptibilités moyennes et l'on a (valeurs molaires C. G. S.)

$$\bar{\chi}(H_2) = -4{,}017.10^{-6}, \qquad \bar{\chi}(HD) = -4{,}004.10^{-6}, \qquad \bar{\chi}(D_2) = -3{,}988.10^{-6}.$$

1. Un certain nombre de déterminations des constantes partielles d'écran magnétique associées à quelques liaisons usuelles des molécules ont déjà été effectuées [(1) à (4)] à partir des équations fondamentales établies dans une Note précédente (5). Au cours de ces divers calculs, l'effet de moyenne dû aux rotations est pris en considération grâce à une hypothèse d'équiprobabilité de toutes les orientations possibles, mais il est par contre supposé une fixité des distances internucléaires correspondant à la configuration d'équilibre, c'est-à-dire au minimum du potentiel électronique intervenant dans les équations aux fonctions propres de vibration.

L'effet de moyenne dû aux vibrations moléculaires apparaît comme particulièrement difficile à atteindre pour la plupart des molécules par suite de nos connaissances le plus souvent trop succinctes concernant, d'une part les courbes de potentiel électronique couplées aux diverses vibrations normales, d'autre part les modifications à apporter aux fonctions propres électroniques elles-mêmes lorsque les distances internucléaires varient. Toutefois, pour les molécules H_2, HD et D_2, il est possible d'utiliser un potentiel électronique de Morse, soit

$$E(r) = D_e\{\exp[-2a(r-r_0)] - 2\exp[-a(r-r_0)]\}, \tag{1}$$

pour lequel on peut prendre $D_e = 38\,284{,}16\ \text{cm}^{-1}$ et $a = 1{,}029\, a_0^{-1}$ afin de rendre compte simultanément de manière convenable des premiers niveaux de vibration des trois molécules. La fonction propre de vibra-

tion $R_0(r)$ associée au plus bas niveau d'énergie ($n = 0$), dans les conditions définies par (1), est telle que [6]

$$(2)\qquad R_0^2(r) = \frac{a}{\Gamma(b)} \exp\{-(b+1)\exp[-a(r-r_0)]\}\{(b+1)\exp[-a(r-r_0)]\}^b,$$

Γ représentant la fonction Γ eulérienne, cependant que

$$b+1 = \frac{4\pi}{ah}(2\mu D_e)^{\frac{1}{2}},$$

où μ est la masse nucléaire réduite.

2. Les calculs des moyennes ont été conduits à partir de l'orbitale

$$\Phi_0 = N[\exp(-\alpha r_1) + \exp(-\alpha r_2)],$$

en utilisant les trois points initiaux de référence

$$r' = (1{,}383 - 0{,}4)\,a_0, \qquad r'' = r_0 = 0{,}732\text{ Å} = 1{,}383\,a_0$$

(distance internucléaire d'équilibre) et

$$r''' = (1{,}383 + 0{,}4)\,a_0$$

pour lesquels l'ajustement du paramètre α donne respectivement

$$\alpha' = 1{,}306, \qquad \alpha'' = 1{,}197 \qquad \text{et} \qquad \alpha''' = 1{,}109.$$

A partir des relations [[5], [7]] conduisant à $\bar{\chi}$, à l'anisotropie

$$\Delta\chi = \chi_{zz} - \chi_{xx}$$

et à σ, on trouve par emploi des données précédentes (les $\bar{\chi}$ et $\Delta\chi$ sont exprimés en valeurs molaires C. G. S.)

$$(3)\qquad \begin{cases} \bar{\chi}' = -\ 3{,}116.10^{-6}, & \bar{\chi}'' = -\ 3{,}921.10^{-6}, & \bar{\chi}''' = -\ 4{,}796.10^{-6}; \\ \Delta\chi' = \ 0{,}330.10^{-6}, & \Delta\chi'' = \ 0{,}630.10^{-6}, & \Delta\chi''' = \ 1{,}004.10^{-6}; \\ \bar{\sigma}' = \ 32{,}631.10^{-6}, & \bar{\sigma}'' = \ 27{,}053.10^{-6}, & \bar{\sigma}''' = \ 23{,}362.10^{-6}, \end{cases}$$

ce qui permet de représenter les fonctions $\bar{\chi}(r)$, $\Delta\chi(r)$ et $\bar{\sigma}(r)$ par les approximations paraboliques

$$(4)\qquad \begin{cases} \bar{\chi}(r) = -[0{,}2180(r-r_0)^2 + 2{,}0100(r-r_0) + 3{,}9209.10^{-6}], \\ \Delta\chi(r) = [0{,}2316(r-r_0)^2 + 0{,}8428(r-r_0) + 0{,}6301.10^{-6}], \\ \bar{\sigma}(r) = [5{,}8967(r-r_0)^2 - 11{,}5870(r-r_0) + 27{,}0529.10^{-6}]. \end{cases}$$

Les trois fonctions $R_0^2(r)$ correspondant respectivement à H_2, HD et D_2 ont ensuite été déterminées numériquement depuis

$$r = 0{,}683\,a_0 = (1{,}383 - 0{,}7)\,a_0 \qquad \text{jusqu'à} \qquad r = 2{,}083\,a_0 = (1{,}383 + 0{,}7)\,a_0$$

pour des valeurs de r régulièrement espacées avec un pas $\Delta r = 0{,}05\,a_0$, et les moyennes calculées à l'aide des règles d'intégration numérique

portant sur 6 ou 4 pas d'intégration ([8]), après vérification de la normalisation convenable de $R_0^2(r)$ par emploi des mêmes règles (les écarts vis-à-vis de l'unité sont dans ces conditions de 3 à 4.10^{-5} par défaut pour H_2, HD et D_2). Les résultats obtenus, tenant compte de la vibration par la méthode indiquée ci-dessus sont les suivants :

$$(5)\quad \left\{\begin{array}{l} \bar\chi(H_2) = -\ 4{,}017.10^{-6},\qquad \chi(HD) = -\ 4{,}004.10^{-6},\\ \qquad\qquad \bar\chi(D_2) = -\ 3{,}988.10^{-6};\\ \Delta\chi(H_2) = 0{,}673.10^{-6},\qquad \Delta\chi(HD) = 0{,}667.10^{-6},\\ \qquad\qquad \Delta\chi(D_2) = 0{,}660.10^{-6};\\ \bar\sigma(H_2) = 26{,}734.10^{-6},\qquad \bar\sigma(HD) = 26{,}776.10^{-6},\\ \qquad\qquad \bar\sigma(D_2) = 26{,}825.10^{-6}, \end{array}\right.$$

et ils pourront utilement être comparés aux valeurs $\bar\chi''$, $\Delta\chi''$ et $\bar\sigma''$ données en (3) pour lesquelles les noyaux sont supposés écartés de $r_0 = 1{,}383\ a_0$.

3. Les variations des constantes d'écran $\bar\sigma$, en passant d'une molécule à une autre, peuvent être confrontées avec quelques mesures expérimentales. Nous trouvons, à partir des calculs qui viennent d'être effectués,

$$(6)\quad \left\{\begin{array}{l} \bar\sigma(D_2) - \bar\sigma(HD) = 0{,}049_5.10^{-6},\qquad \bar\sigma(HD) - \bar\sigma(H_2) = 0{,}041_6.10^{-6},\\ \qquad\qquad \bar\sigma(D_2) - \bar\sigma(H_2) = 0{,}091_1.10^{-6}, \end{array}\right.$$

et les résultats expérimentaux actuellement disponibles sont

$$(7)\quad \left\{\begin{array}{l} \bar\sigma(D_2) - \bar\sigma(HD) = (0{,}048 \pm 0{,}032).10^{-6},\\ \bar\sigma(D_2) - \bar\sigma(H_2) = (0{,}065 \pm 0{,}059).10^{-6}, \end{array}\right.$$

d'après Wimett ([9]);

$$(8)\quad \bar\sigma(HD) - \bar\sigma(H_2) = (0{,}04 \pm 0{,}01).10^{-6},$$

d'après Dayan, Widenlocher et Chaigneau ([10]). Cette comparaison paraît tout à fait satisfaisante, étant donné les incertitudes expérimentales. Signalons encore que, par une méthode théorique différente de la nôtre, Marshall ([11]) a obtenu

$$(9)\quad \bar\sigma(D_2) - \bar\sigma(HD) = 0{,}030.10^{-6}\quad \text{et}\quad \bar\sigma(D_2) - \bar\sigma(H_2) = 0{,}055.10^{-6}.$$

Il est intéressant de noter l'importance de l'anharmonicité des fonctions propres de vibration (2). Si les fonctions utilisées $R_0^2(r)$ sont en effet remplacées par les premières fonctions orthogonales d'Hermite (oscillateur harmonique) correspondant au potentiel parabolique osculateur à E (r) en son minimum, les différences $\bar\sigma(D_2) - \bar\sigma(HD)$ et $\bar\sigma(HD) - \bar\sigma(H_2)$ deviennent négatives contrairement aux résultats plus élaborés ([6]), tout en présentant des valeurs absolues nettement plus faibles, de l'ordre de 10^{-9}.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) F. Cabaret, J.-R. Didry et J. Guy, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2902.
(2) F. Cabaret, J.-R. Didry et J. Guy, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1090.
(3) J.-R. Didry et J. Guy, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3042.
(4) J.-R. Didry, J. Guy et F. Cabaret, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1466.
(5) J. Guy et F. Cabaret, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2854.
(6) P. H. Morse, *Phys. Rev.*, 34, 1929, p. 57.
(7) J. Tillieu et J. Guy, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1203.
(8) R. A. Buckingham, *Numerical methods*, Pitman, 1957, p. 80.
(9) T. F. Wimett, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 476.
(10) E. Dayan, G. Widenlocher et M. Chaigneau, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2455.
(11) T. W. Marshall, *Mol. Phys.*, 4, 1961, p. 61.

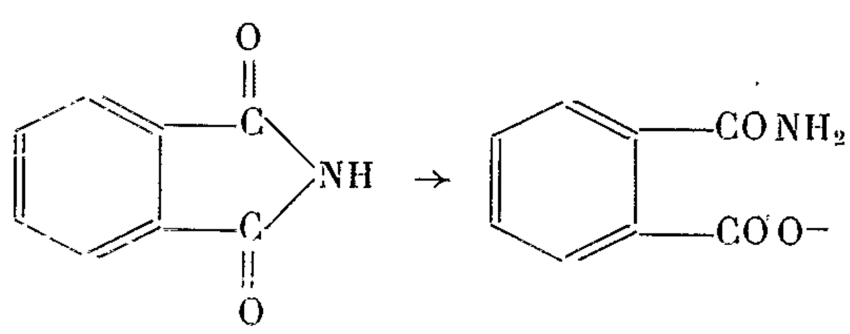
(*Laboratoire de Physique moléculaire*
de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'absorption ultraviolette du phtalimide et de la thalidomide en milieu alcalin.* Note (*) de

Mme **Simone Champy-Hatem**, présentée par M. Jean Lecomte.

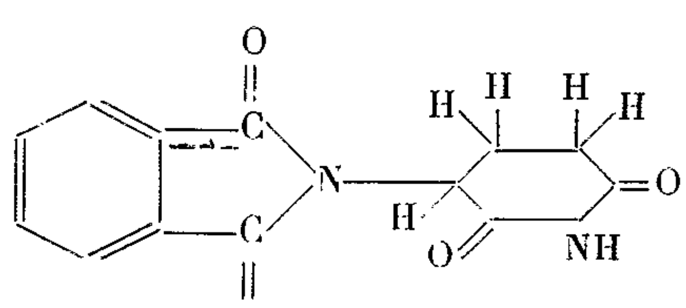
La thalidomide et le phtalimide sont étudiés en phase aqueuse en présence d'histamine, de choline et d'acétyl-choline à pH > 7. Le spectre ultraviolet des substrats subit une modification, au cours de leur réaction avec les amines, et la cinétique de la réaction se traduit par un faisceau de courbes convergent en deux points isobestiques, qui se retrouve avec chacun des deux substrats : phtalimide et thalidomide.

Des travaux antérieurs sur le phtalimide, en présence de soude, établissent que l'ouverture du cycle pentagonal se produit par suite de la rupture d'une liaison C—N, avec attaque nucléophylique d'un carbonyle :



Un dérivé de l'acide phtalamique prend naissance [(1), (2)].

Il n'y avait pas de raisons, *a priori*, pour que la thalidomide se comportât de façon différente; aussi l'étude a-t-elle été reprise en phase aqueuse à pH > 7, à la température du laboratoire.



1° Sur le phtalimide en présence de soude, puis au contact de l'histamine, de la choline et de l'acétylcholine, dans toute une gamme de concentrations, à des pH divers et, en particulier, à pH 7,4 (pH des tissus).

2° Sur la thalidomide (3), dans les mêmes conditions.

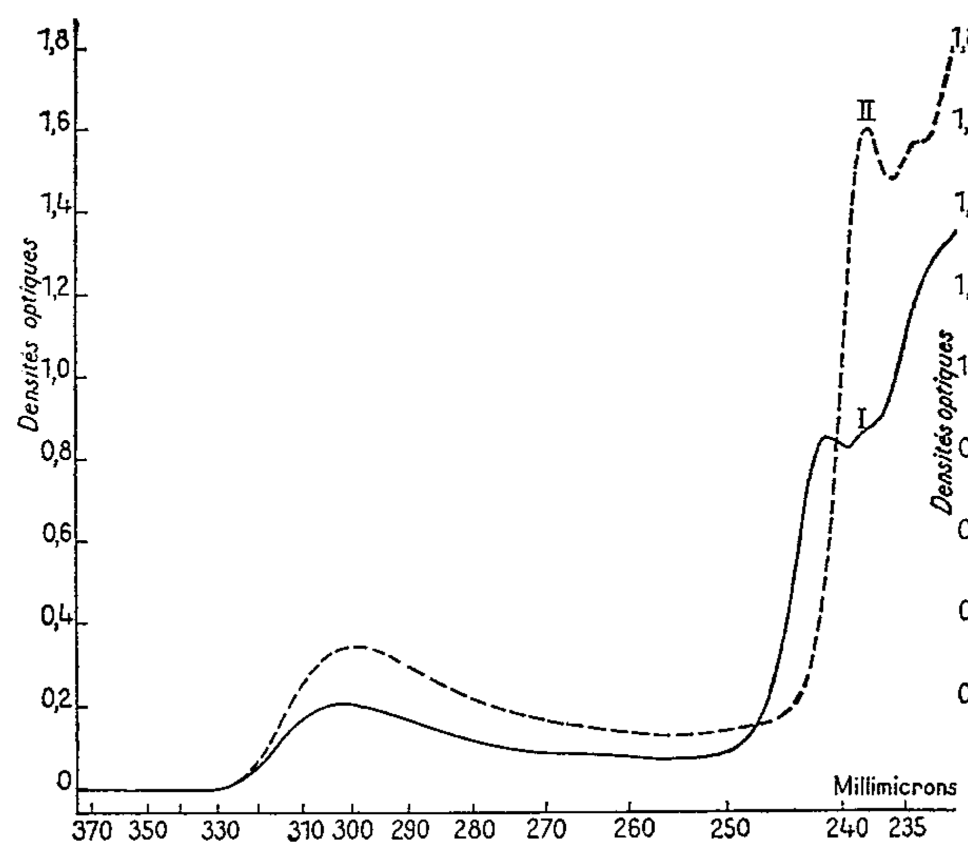
Nous avons donc mesuré le spectre d'absorption dans l'ultraviolet entre 220 et 350 mμ.

Le spectre du phtalimide est connu [(1), (5), (6)]. Celui de la thalidomide lui ressemble. Ils se composent chacun de deux maximums d'absorption, l'un vers 298 mμ, l'autre vers 240 mμ. Le phtalimide est plus hydrosoluble que la thalidomide (*fig.* 1).

Le substrat (phtalimide ou bien thalidomide), une fois dissout en milieu alcalin, une modification du spectre se produit, et toute une famille de courbes prend forme, illustrant la cinétique d'une réaction. Les deux

maximums (298 et 240 mμ) s'atténuent progressivement pour s'effacer tout à fait, tandis qu'une bande nouvelle apparaît à 271 mμ. La destruction du substrat entraîne la disparition des bandes initiales. La bande nouvelle caractérise le composé qui prend naissance ([2]) (*fig.* 2, 3 et 4). Le faisceau de courbes converge en deux points isobestiques très nets. Insensibles aux échanges du milieu, ils révèlent l'existence de deux espèces en équilibre.

Soit a la concentration du substrat au temps $t = 0$; $a - x$, sa concentration au temps $t = t_1$; x étant la fraction de substrat disparu.



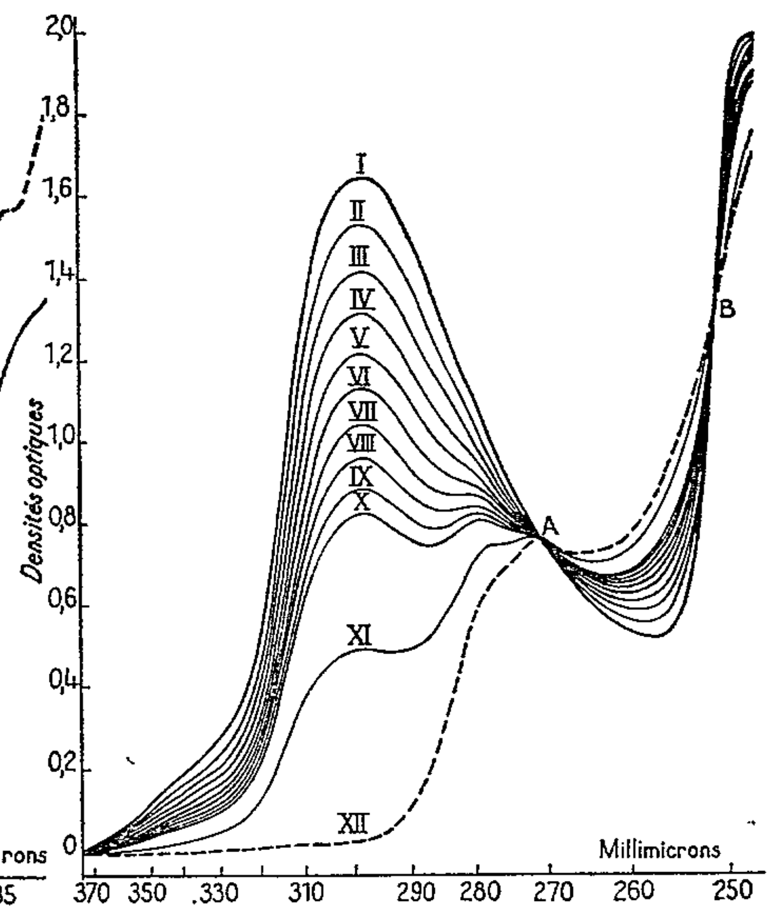


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Densités optiques, lues par rapport à l'eau. Substrats en phase aqueuse.
I : Spectre de la thalidomide; épaisseur $e = 0,5$ cm.
II : Spectre du phtalimide; épaisseur $e = 0,1$ cm.

Fig. 2. — Variation de la densité optique, lorsque le phtalimide est au contact de l'histamine M/200. Mesures faites par rapport à l'eau. Épaisseur $e = 0,5$ cm. Cinétique de la réaction marquée par la disparition de la bande initialement à 298 mμ et par l'apparition d'une bande à 278 mμ, ainsi que par la présence des points isobestiques A et B. Spectres I à X, pris toutes les 3 mn; Spectres XI, pris après 1 h de contact; Spectre XII, pris après 18 h de contact; Spectre I : réaction commençante, pH 9, maximum d'absorption M à 298 mμ; spectre XII : réaction terminée, pH 7, maximum d'absorption M à 271 mμ.

On peut considérer, avec une approximation suffisante, dans le cas présent, que la densité optique à 298 mμ est proportionnelle à la concentration du substrat, d'où

$$\frac{a}{a-x} \simeq \frac{d_{(a)}}{d_{(a-x)}},$$

$d_{(a)}$, densité optique du substrat au temps $t = 0$; $d_{(a-x)}$, densité optique du substrat au temps $t = t_1$.

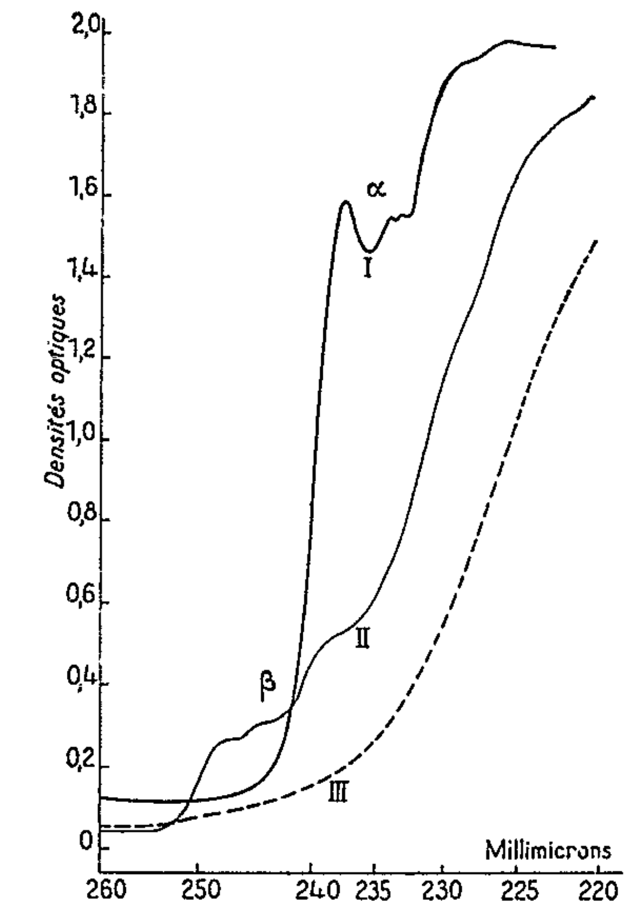


Fig. 3.

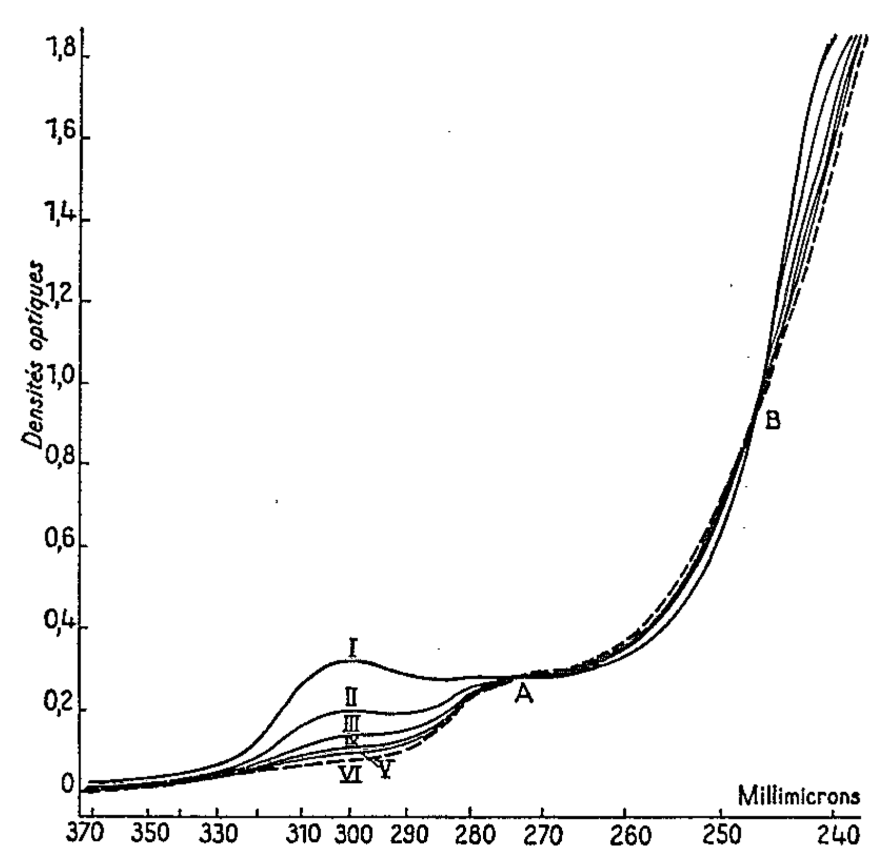


Fig. 4.

Fig. 3. — Étude du mélange illustré par la figure 2, dans une autre région du spectre. Cinétique de la réaction marquée par l'évolution (β) de la bande initialement à 240 mμ (α). Épaisseur $e = 0,1$ cm. Conditions rigoureuses de fente ayant nécessité un réglage spécial. Spectre I : réaction absente; Spectre II : réaction en cours; Spectre III : réaction achevée.

Fig. 4. — Variations de la densité optique, lorsque la thalidomide est au contact d'une solution M/50 d'histamine. Mesures faites par rapport à l'eau. Épaisseur $e = 0,5$ cm. Cinétique de la réaction. Spectres I à V, pris toutes les 3 mn.

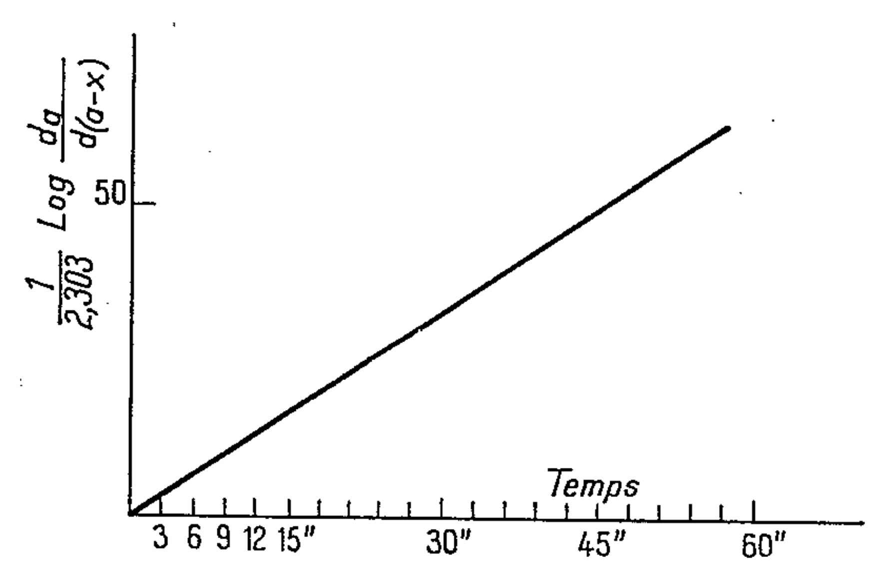


Fig. 5.

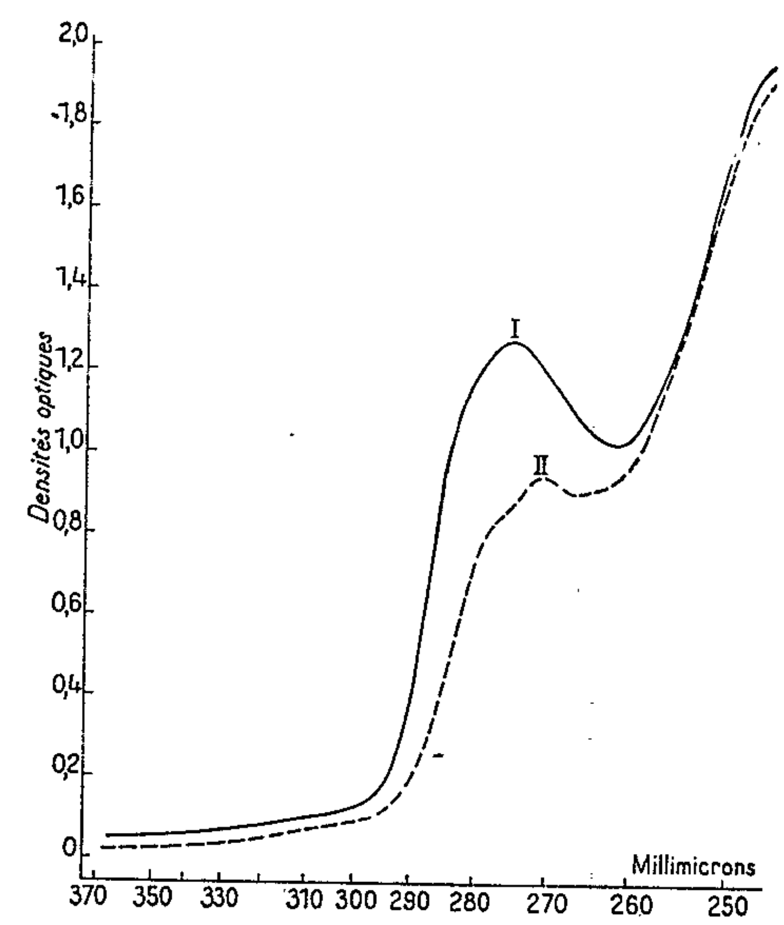


Fig. 6.

Fig. 5. — Étude de la relation $d_{(a)}/d_{(a-x)} = f(t)$. $d_{(a)}$, densité optique à l'instant $t = 0$; $d_{(a-x)}$, densité optique à l'instant $t = t_1$; x, perte de densité. Mesures faites à 298 mμ, la densité optique lue est celle du substrat. Valeurs relevées à partir du mélange (phtalimide, histamine), illustré par la figure 2.

Fig. 6. — Effet bathochrome, accompagné d'effet hyperchrome, consécutifs à l'introduction de HCl dans le milieu (phtalimide, histamine M/200) la réaction une fois terminée. Spectre I : milieu acidifié pH 2; Spectre II : milieu neutre.

Or, la représentation graphique de $\text{Log}\,(d_{a}/d_{(a-x)}) = f(t)$ est une droite (*fig.* 5). On vérifie ainsi que la réaction est du premier ordre par rapport au substrat.

En effet :

$$\text{Log}\frac{a}{a-x} = kt, \qquad \frac{dx}{dt} = k(a-x).$$

La réaction a lieu à pH > 7 (et, en particulier, à pH 7,4). Si, la réaction une fois terminée, on abaisse le pH du milieu jusqu'à pH 2, par introduction d'acide chlorhydrique, les modifications spectrales se maintiennent avec cependant un déplacement de la bande apparue à 271 mμ jusqu'à 275 mμ avec effet hyperchrome (*fig.* 6). Si l'on admet, conformément à ce qui a été établi, que l'ouverture du cycle s'est produite sans expulsion de molécule azotée, il est vraisemblable alors que l'acidification a formé l'acide phtalamique ou l'un de ses dérivés substitués sur l'azote.

L'histamine, la choline et l'acétylcholine donnent le même faisceau de courbes dans les mêmes conditions. L'étude se poursuit avec ces amines. Il serait intéressant de voir si cette réaction, qui se produit si facilement *in vitro*, s'opère également *in vivo* et dans quelles conditions.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) A. Arcoria et Fr. Bottino, *Ann. Chim. Roma*, 51, 1961, p. 116.

(2) P. Papoff, U. Mazzucato, A. Foffani et G. Piazza, *Ann. Chim. Roma*, 50, 1960, p. 530.

(3) La thalidomide nous a été prêtée par le Docteur Heinrich Muckter et le phtalimide par M. Pastack (4).

(4) I. Pastack, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 318.

(5) S. Iskric, *Arhiv za kemiju*, 26, 1954, p. 109.

(6) P. Grammaticakis, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1790.

(*Laboratoire de l'Académie de Médecine, 16, rue Bonaparte, Paris, 6e.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude par effet Raman du mélange eutectique* KNO_3-$LiNO_3$. Note (*) de MM. **Yves Doucet** et **Jean Vallier**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude du spectre Raman du mélange eutectique des nitrates de lithium et de potassium fondus conduit à proposer, pour $LiNO_3$ liquide, une structure qui soit capable de rendre compte, à la fois du dédoublement de la fréquence dégénérée de valence et de la valeur élevée de l'entropie de fusion.

Dans une Note précédente [1], nous avions donné les fréquences Raman des nitrates de lithium de potassium et de sodium liquides, à leur température de fusion. Nous avions observé un dédoublement de la fréquence dégénérée de valence ν_3 dans le spectre de $LiNO_3$.

L'édifice nucléaire et le cortège électronique de l'ion isolé possèdent un axe de symétrie ternaire et le dédoublement de la fréquence ν_3 indique une perturbation de symétrie. On peut considérer deux sortes de perturbations, selon que la structure de l'ion NO_3^- perd la symétrie du groupe D_{3h} pour acquérir la symétrie du groupe C_{2v} — comme c'est le cas dans une perturbation de résonance — ou que seule l'enveloppe électronique de l'ion se trouve déformée par l'action des ions voisins.

Le dédoublement de la fréquence ν_3 de $LiNO_3$ nous avait paru trop peu important pour que nous puissions conclure à l'existence d'une perturbation de résonance, laquelle conduit en outre à une diminution de la fréquence de pulsation [2], ce qui est en contradiction avec la valeur élevée mesurée (1060 cm^{-1}).

L'étude du mélange KNO_3-$LiNO_3$ à 129°C à la concentration eutectique, que nous avons faite depuis lors, a confirmé ce point de vue. Si l'ion NO_3^- possédait, dans le nitrate de lithium fondu, une structure particulière, le spectre Raman d'un mélange KNO_3-$LiNO_3$ devrait montrer deux raies de fréquences voisines, l'une de 1047 cm^{-1}, l'autre de 1060 cm^{-1}. Or nous avons trouvé une seule raie de fréquence $\nu_1 = 1051\ cm^{-1}$, en bon accord avec la valeur calculée à partir des fréquences mesurées pour les constituants purs et de la concentration eutectique (34 % de $LiNO_3$).

D'autre part, la vibration dégénérée de déformation angulaire donne lieu à une raie de fréquence $\nu_4 = 725\ cm^{-1}$ légèrement supérieure aux valeurs trouvées pour les constituants purs [1], tandis que la vibration dégénérée de fréquence ν_3 donne une bande très diffuse dont le milieu est situé à 1390 cm^{-1}, plus large que la bande donnée par KNO_3 pur et non distinctement dédoublée.

On doit donc exclure l'existence d'une perturbation de résonance. Il semble que la déformation de la couche externe de l'enveloppe électronique de l'ion NO_3^- soit seule à envisager, ceci entraînant divers types

d'interaction ionique, qui respectent plus ou moins la symétrie ternaire de l'ion NO_3^-. Le rapport des rayons de l'anion et du cation doit jouer un rôle important dans la nature de ces interactions. A l'énergie de Coulomb, s'ajoute une énergie d'interaction, due à la polarisation des anions. Les cations alcalins sont, en effet, peu polarisables, l'ion Li^+ ne l'étant pratiquement pas du tout.

Si les ions NO_3^- sont entourés d'une couche d'ions positifs, leur polarisation est peu marquée. C'est ce qui a lieu dans KNO_3 et $NaNO_3$, où les rayons ioniques de l'anion et du cation sont voisins. La symétrie ternaire de l'ion NO_3^- est alors respectée, et le spectre Raman diffère peu du spectre type fourni par une solution aqueuse diluée [1].

Lorsque le cation reste petit, comme Li^+, son pouvoir polarisant augmente. Par la fusion cet ion est rendu libre de se déplacer dans la cage formée par les ions NO_3^- et il peut émigrer vers un point excentrique de cette cage. Une dissymétrie de la répartition des charges électriques en résulte, et un moment dipolaire est induit dans les ions NO_3^-, les forces d'induction pouvant compenser la répulsion électrostatique entre les ions de même signe. La symétrie de l'ion NO_3^- est donc perturbée. Des forces d'orientation agissant sur chaque dipôle, on conçoit que la rotation des ions NO_3^- ne soit pas libre dans $LiNO_3$ fondu.

TABLEAU I.

	Rayons ioniques.		Entropies de fusion.
	r_c (Å) [3].	r_a (Å) [4].	S_f (cal/d°/mole).
$LiNO_3$	0,68	1,89	12 [5]
$NaNO_3$	0,98	-	6,4 [6]
KNO_3	1,33	-	4,2 [5]

Notons que l'entropie de fusion très élevée de $LiNO_3$ peut être expliquée par le schéma proposé ci-dessus pour la structure de ce sel à l'état fondu. La relation de Darmois, $S_f = 3n$, conduit à une entropie de fusion $S_f = 6$, le nombre d'espèces de particules étant $n = 2$. A cette entropie de fusion indépendante de la nature des particules, Petit [7] propose d'ajouter deux termes correctifs qui sont l'*entropie de configuration* et l'*entropie de rotation*. L'entropie de configuration prendrait une valeur positive, lorsque des ions de même signe se rassemblent dans le liquide, ce qui nous paraît être le cas pour $LiNO_3$. Quant à l'entropie de rotation, elle est certainement positive, puisque la rotation apparaît lors de la fusion.

Il est difficile de connaître la valeur de l'entropie de rotation. On sait que pour le nitrate de sodium la rotation des ions NO_3^- autour de l'axe ternaire apparaît, dans le cristal, vers 280°C, et que l'entropie de rotation est de 1,3 cal/d°/mole [8]. A la fusion, il est vraisemblable que la rotation soit exhaltée, et qu'un terme correctif positif intervienne de ce fait. Il en

est de même pour KNO_3. L'entropie de configuration devrait alors être négative pour rendre compte des valeurs données dans le tableau I. Pour $LiNO_3$, l'entropie de rotation, intervenant dans l'entropie de fusion, est donc au moins égale à 1,3 cal/d°/mole.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) Y. Doucet et J. Vallier, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2935.
(2) C. K. Ingold, et J. D. Millen, *J. Chem. Soc.* (London), 111, 1950, p. 2612.
(3) Landolt et Bornstein, 6 Aufl., Bd. 1, 1955, Teil IV.
(4) W. J. Davis, S. E. Rogers et A. R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc.* (London), 220 A, n° 4, 1953.
(5) J. A. Le Duc, *Thèse*, Bernigaud-Privat, Dijon, 1953.
(6) E. R. Van Artsdalen, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 172.
(7) G. Petit, Communication de l'auteur (sous presse).
(8) F. C. Kracek, E. Posnjak et S. B. Hendricks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1183.

(*Laboratoire de Thermodynamique,*
Faculté des Sciences, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

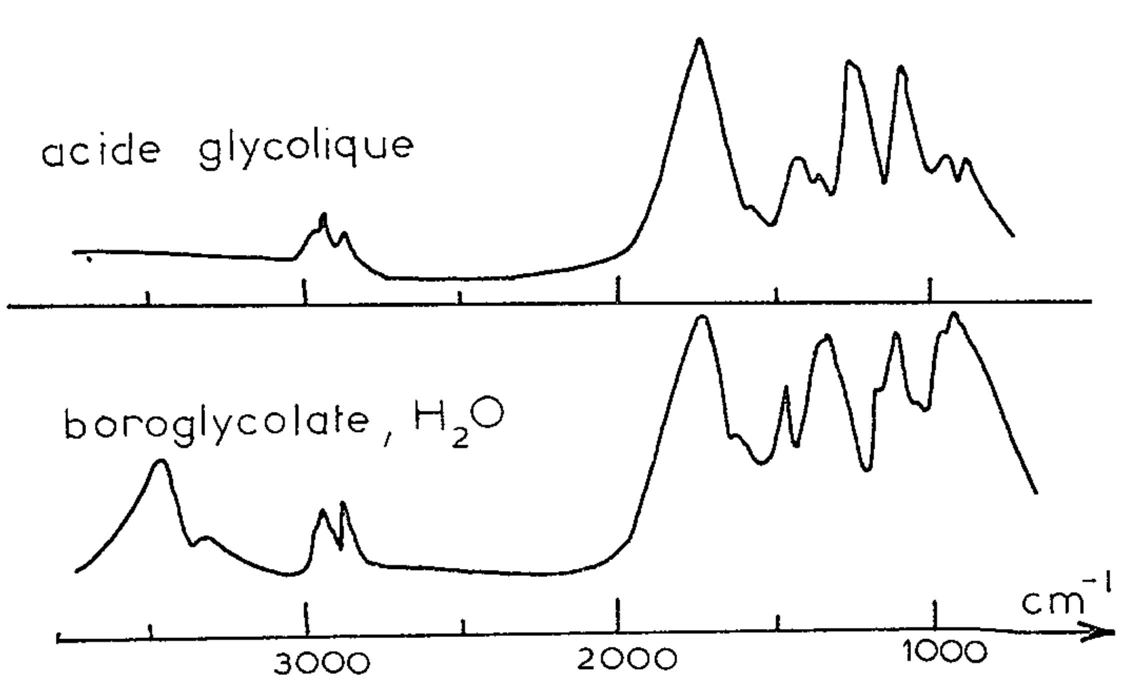
SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude du spectre d'absorption infrarouge des complexes du bore avec les acides-alcools.* Note (*) de M. **Jacques Bolard**, présentée par M. Georges Champetier.

Afin de déterminer la liaison du bore avec les acides-alcools, nous avons étudié les spectres d'absorption infrarouges des borosalycilate, lactate et glycolate de potassium ou d'ammonium, du boromalate de potassium et du borotartrate de potassium, préparés selon les méthodes de [(2), (3), (4)]. Les études ont été faites à l'état cristallin dans les régions allant de 3 800 à 600 cm^{-1} et, pour le borolactate de potassium, en solution dans CCl_4 à une concentration d'environ 10^{-3} mole/l, dans les régions 3 000 et 1 700 cm^{-1}.

Les résultats sont les suivants :

Région 3000 cm^{-1} :

1. Le boroglycolate et le borolactate de potassium ou d'ammonium ne donnent plus de bande de vibration de valence OH après dessiccation à 110°C pendant 12 h.



2. Le boromalate est décomposé à 130°C (sans s'être deshydraté) mais nous attribuons la bande large à 3 570 cm^{-1} à de l'eau de cristallisation et l'autre bande large vers 3000 cm^{-1} à la vibration de valence OH acide dimérisé.

3. Le borotartrate a perdu $2H_2O$ à 145°C et il ne reste plus qu'une bande extrêmement large entre 2 900 et 3 500 cm^{-1}.

Région 1 700-900 cm^{-1} :

	C=O val. carb.		C—O val. carb.		C—O val. alc.		
	acide.	complexe.	acide.	complexe.	acide.	complexe.	B—O.
Acide glycolique....	1725		1250		1085		
Boroglycolate......		1740		1300		1110	960
Acide lactique......	1720		1230		1125		
Borolactate........		1740		1270		1100	970
Acide malique......	1710		1280		1090-1110		
Boromalate........	1705	1740		?		1125-1110	980
Acide tartrique.....	1740		1260-1190		1140-1090		
Borotartrate........	1740	1760	1260-1200	1328		1140-1110	975
Acide salicylique....	1660		–		–		
Borosalicylate......		1670		–		–	–

La fréquence de vibration de valence de C=O vers 1700 cm^{-1} est partout accrue d'environ 20 cm^{-1} et s'est scindée en deux dans le boromalate et le borotartrate, une des vibrations restant à la même fréquence que dans l'acide.

La fréquence de vibration de C—O du carboxyle vers 1200 cm^{-1} est partout accrue d'environ 50 cm^{-1} et de plus, dans le borotartrate, deux bandes se retrouvent à la même position que dans l'acide.

Le boromalate présente trop de bandes pour être analysé.

La vibration de valence C—O de la fonction alcool varie peu de position.

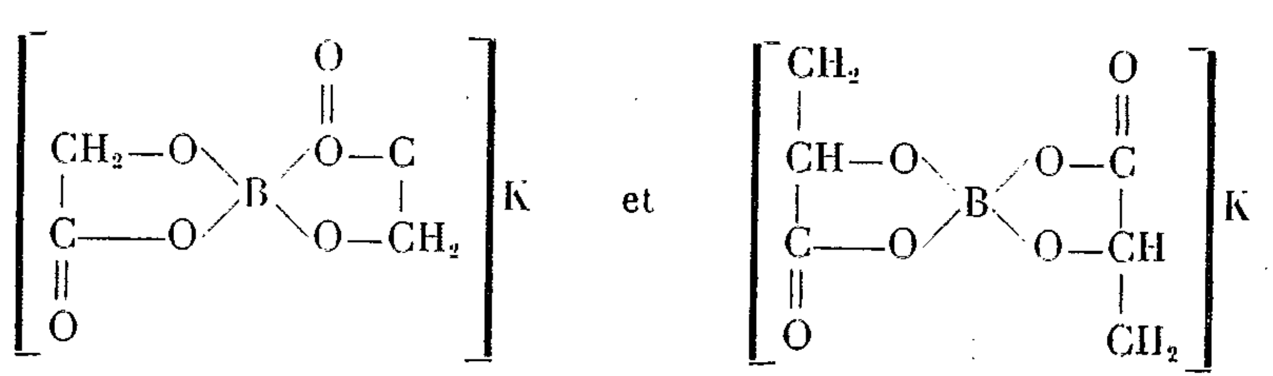
On retrouve partout une nouvelle bande large et forte vers 970 cm^{-1} attribuable selon ([2]) à la vibration de valence asymétrique métal-ligand.

Solution dans CCl_4. — La faible concentration permet de rompre toutes les liaisons hydrogène. Le borolactate ne présente alors aucune bande dans la région 3 500 cm^{-1}.

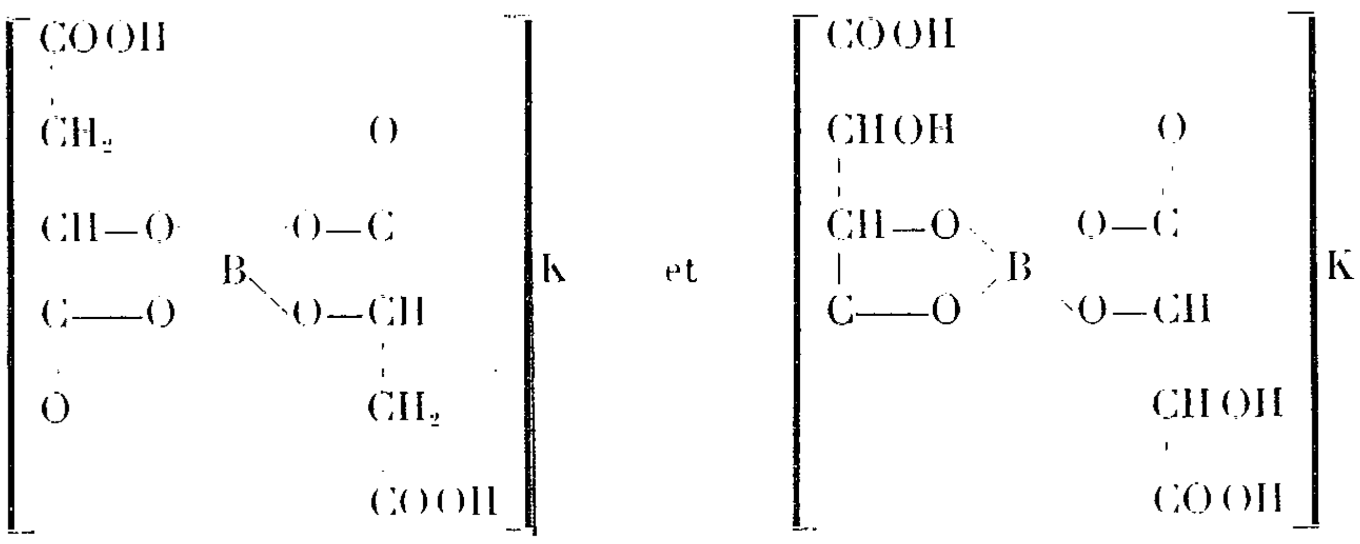
Interprétation. — Nos résultats confirment les formules proposées par Jones et Lowry. Comme dans tous les spectres des esters, la dissymétrie des liaisons C—O du carboxyle est très bien marquée et la fréquence de valence C=O est au-dessus de celle de l'acide.

La liaison bore-acide est donc purement covalente.

Pour le boroglycolate et le borolactate, il n'y a pas de vibration de valence de OH acide ou alcool. Nous avons donc bien :



Dans le boromalate nous voyons apparaître un COOH libre, puis, dans le borotartrate un COOH et un COH libre.



Dans ces deux derniers cas la possibilité que le bore soit lié à une fonction alcool et une fonction acide non adjacentes serait à envisager. Mais cela imposerait un cycle à six membres alors que Boeseken (1) a montré à propos des composés du bore dihydroxy que les cycles à cinq membres étaient les plus stables.

Le fait qu'on n'obtienne pas un borotartrate à 1 atome de bore pour une molécule d'acide tartrique est dû à la disposition stéréochimique des liaisons du bore, qui impose aux deux molécules d'acide d'être perpendiculaires, les deux extrémités non liées au bore étant donc très éloignées.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) BOESEKEN, *Ber.*, 46, 1913, p. 2612.
(2) E. FUNCK, *Ang. Chem.*, 73, 1961, p. 537.
(3) JONES, *J. Chem. Soc.*, 136, 1933, p. 951.
(4) LOWRY, *J. Chem. Soc.*, 132, 1929, p. 2853.
(5) ROSENHEIM et VERMEHREN, *Ber.*, 57, 1924, p. 1337.

(*Laboratoire de Recherches Physiques, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre de rotation de* SO_2 *dans la zone* 4 mm *et* 8 mm. Note (*) de Mlle **Agnès Bauer**, MM. **Jean Bellet**, **Pierre Pouzet** et Mme **Annie Rémy**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Dans les gammes 32 à 36,5 GHz et 60,5 à 73,5 GHz, on identifie 24 raies nouvelles de $^{32}SO_2$, $^{34}SO_2$ et $^{32}SO_2^*$ (état excité de vibration v_2). Ces raies sont calculées à partir de l'énergie du rotateur déformable. Elles sont mesurées avec une précision variant entre 3.10^{-7} et 7.10^{-7}.

Les études en spectroscopie hertzienne gazeuse se font le plus souvent à l'aide d'un spectromètre Stark à bande assez étroite. Nous avons pour notre part repris le principe de Wertheimer [1] qui utilise un spectromètre vidéo dont la source haute fréquence est constituée par le fondamental et les harmoniques successifs d'un klystron.

Le spectromètre vidéo utilisé est de type classique. Nous employons les klystrons Philips 8 et 4 mm. Un cristal détecte le fondamental du 8 mm et produit des harmoniques; le fondamental est coupé par un filtre et l'harmonique de rang 2 (le plus abondant) alimente la cellule. Nous opérons à température ordinaire et sous une pression de 0,05 mm de mercure.

La molécule de SO_2 est du type légèrement asymétrique. Nous avons calculé l'énergie des niveaux de rotation en faisant d'abord l'hypothèse du rotateur rigide, puis en tenant compte de la distorsion centrifuge.

King, Hainer et Cross [2] donnent l'énergie W_0 du rotateur rigide

$$W_0 = \frac{A+C}{2} J(J+1) + \frac{A-C}{2} E(\varkappa),$$

où A, B et C sont les constantes de rotation;
$\varkappa = (2B - A - C)/(A - C)$ le paramètre d'asymétrie de Ray;
$E(\varkappa)$ l'énergie réduite.

Le problème revient au calcul des $E(\varkappa)$. Nous n'avons pas employé la méthode classique des fractions continues. Nous avons calculé directement les valeurs propres des matrices E^+, E^-, O^+ et O^- par la méthode de Rutishauser [3] à convergence accélérée. Celle-ci permet de réduire de moitié le temps de calcul machine.

D. Kivelson et E. B. Wilson [4] donnent l'expression de l'énergie du rotateur non rigide :

$$\begin{aligned} W = {} & W_0 + A_1 W_0^2 + A_2 W_0 J(J+1) + A_3 J^2 (J+1)^2 \\ & + A_4 J(J+1) \langle P_z^2 \rangle + A_5 \langle P_z^4 \rangle + A_6 W_0 \langle P_z^2 \rangle. \end{aligned}$$

Les A_i sont des coefficients fonction des constantes de rotation et de distorsion; $\langle P_z \rangle$ représente la moyenne de la composante suivant

l'axe OZ du moment cinétique et se calcule à l'aide de la formule (23) de Kivelson et Wilson.

Ces calculs ont été programmés et exploités sur calculateur Bull γ E. T.

Afin de permettre une meilleure identification des raies observées, nous avons calculé leur intensité relative. L'absorption maximale est donnée par la formule (4.28) de Townes et Schawlow [5]. Le calcul de l'intensité relative exige celui des quantités $(2\,J + 1)\,|\,\mu_{ij}\,|^2$, où $|\,\mu_{ij}\,|$ représente un élément de matrice du moment dipolaire électrique. Pour $J \leq 12$, ces quantités se trouvent tabulées dans l'appendice 5 du livre de Townes et Schalow; nous avons prolongé le calcul pour $J > 12$. Aux J élevés il faut naturellement tenir compte du facteur de Boltzmann.

L'installation de fréquence du laboratoire [6] ne permet pas de mesurer la fréquence du klystron 4 mm, car elle nécessiterait la production d'harmonique de rang 80. Nous avons réalisé un nouveau dispositif qui permet de mesurer facilement des fréquences centrées sur 70 GHz. La fréquence du klystron 4 mm bat avec un harmonique d'un autre klystron basse fréquence stabilisé en phase. Cette stabilisation s'effectue à partir des harmoniques d'un quartz local 5 MHz. La fréquence de ce dernier est mesurée par rapport à celle de GBR 16 kHz.

Chaque raie a été mesurée deux fois et la dispersion des mesures donne une idée du domaine d'erreur. Pour le 8 mm, ce domaine est de 30 kHz, ce qui permet d'espérer une précision de 5.10^{-7}. En 4 mm, il est pour les raies intenses de 40 kHz (précision de 3.10^{-7}) et pour les raies faibles de 100 kHz (précision de 7.10^{-7}). Ces dernières sont marquées d'un astérique.

Nous avons comparé les résultats expérimentaux et ceux donnés par le calcul. On notera l'importance des distorsions centrifuges qui atteignent parfois plusieurs gigahertz.

Pour le soufre 32 nous avons utilisé les paramètres de rotation et de distorsion donnés par Kivelson [7]; pour le premier niveau excité de vibration de S_{32} (S^*_{32}), ceux de Van Riet [8]; pour le soufre 34, ceux de Smith [9] (tableau II).

L'écart entre la fréquence calculée et celle mesurée pour S^*_{32} est en moyenne de 0,6 MHz, ce qui est tout à fait conforme aux résultats de Van Riet et confirme la validité des constantes employées.

Par contre, pour S_{32}, cet écart est plus important chez nous que chez Kivelson et Van Riet [10]. Pour $J \leq 30$, il est de l'ordre de 5,8 MHz et atteint 11,5 MHz pour $J > 30$. Smith fait déjà cette remarque pour la transition $2_{0,2} \rightarrow 1_{1,1}$ calculée à 12 256, 14 MHz et observée à 12 256,64 $\pm$ 0,02 MHz, ce qui donne une différence de 0,5 MHz importante pour un J aussi faible. (La fréquence de cette même raie recalculée par nos soins est de 12 256,135 MHz.)

Nous poursuivons actuellement nos mesures dans un domaine de fréquences plus élevées où le spectre est particulièrement fourni. Si les résultats obtenus confirment nos remarques concernant $^{32}SO_2$ nous en déduirons des valeurs améliorées pour les paramètres de cette molécule.

TABLEAU I.

Identification.	Fréquences (MHz). mesurées.	Fréquences (MHz). calculées.	Distorsion (MHz).	Différence fr. calculées. fr. mesurées.	Intensité relative calculée.
8 mm :					
S_{32} : $17_{3,15} \rightarrow 16_{4,12}$	31 922,209	31 918,93	− 140,03	− 3,28	9 800
S_{32} : $27_{5,23} \rightarrow 26_{6,20}$	34 097,718	34 091,58	− 372,23	− 6,14	6 900
S_{32} : $32_{6,26} \rightarrow 31_{7,25}$	36 065,228	36 054,59	− 519,73	−10,64	8 800
S_{32} : $29_{6,24} \rightarrow 30_{5,25}$	36 338,051	36 349,43	− 271,94	+11,38	11 700
Harmonique 2 *du* 8 mm :					
S^*_{32} : $4_{0,4} \rightarrow 4_{1,3}$	60 498,728	60 499,537	− 1,743	+ 0,809	4 000
S_{32} : $36_{7,29} \rightarrow 35_{8,28}$	61 489,880*	61 476,24	−1 066,90	−13,64	6 200
S_{32} : $19_{4,16} \rightarrow 20_{3,17}$	61 635,958	61 644,55	− 216,88	+ 8,59	20 800
S_{32} : $26_{5,21} \rightarrow 27_{4,24}$	64 277,100	64 286,06	− 180,44	+ 8,96	6 500
4 mm :					
S_{32} : $41_{8,34} \rightarrow 40_{9,31}$	65 714,091	65 697,56	−1 500,58	−16,53	1 800
S_{32} : $22_{4,18} \rightarrow 23_{3,21}$	66 724,868	66 731,02	− 55,41	+ 6,15	8 500
S_{32} : $41_{8,34} \rightarrow 42_{7,35}$	66 761,171*	66 769,61	− 901,87	+ 8,44	4 000
S_{32} : $36_{7,29} \rightarrow 37_{6,32}$	67 011,293	67 023,66	− 548,58	+12,37	2 500
S_{34} : $6_{0,6} \rightarrow 6_{1,5}$	67 768,789*	67 768,691	− 0,105	− 0,098	2 000
S_{32} : $20_{4,16} \rightarrow 19_{5,15}$	67 848,614	67 844,81	− 360,28	− 3,80	15 000
S_{32} : $15_{3,13} \rightarrow 14_{4,10}$	69 464,070	69 461,96	− 220,04	− 2,11	10 000
S_{32} : $46_{9,37} \rightarrow 45_{10,36}$	69 480,417*	69 456,32	−2 008,28	−24,10	1 700
S_{32} : $4_{1,3} \rightarrow 3_{2,2}$	69 653,486	69 653,139	− 33,441	− 0,347	3 900
S_{32} : $5_{1,5} \rightarrow 4_{2,2}$	70 134,441	70 133,386	− 30,137	− 1,055	5 000
S^*_{32} : $6_{0,6} \rightarrow 6_{1,5}$	70 347,949*	70 348,562	− 2,358	+ 0,613	5 000
S^*_{32} : $5_{1,5} \rightarrow 6_{0,6}$	71 627,838	71 628,776	− 8,034	+ 0,938	2 700
S_{32} : $31_{2,30} \rightarrow 30_{3,27}$	72 437,262	72 447,82	−2 144,88	+10,56	4 800
S_{32} : $25_{5,21} \rightarrow 26_{4,22}$	72 667,974	72 680,57	− 468,56	+12,60	15 900
S^*_{32} : $9_{2,8} \rightarrow 10_{1,9}$	73 231,578*	73 231,67	− 32,67	+ 0,09	1 900
S_{32} : $34_{4,30} \rightarrow 35_{3,33}$	73 430,395	73 414,03	+2 484,25	−16,36	3 800

TABLEAU II.

MHz.	S_{32}.	S^*_{32}.	S_{34}.
A	60 778,79	61 956,0999	58 991,212
B	10 318,10	10 320,5663	10 318,404
C	8 799,96	8 784,1207	8 761,412
τ_{xxxx}	−0,039 696	− 0,053 356 577	−0,039 698
τ_{zzzz}	−9,809 8	−10,576 145 3	−9,241 3
τ_{zzxx}	0,411 70	0,343 033 027	0,399 60
τ_{xzxz}	−0,053 203	− 0,089 447 004	−0,052 739

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) R. WERTHEIMER, *Thèse*, Faculté des Sciences de Paris, 1956.

(2) G. W. KING, R. M. HAINER et P. C. CROSS, *J. Chem. Phys.*, 11, 1943, p. 27.

(3) F. DURAND, *Solutions numériques des équations algébriques*, Masson, Paris, II, p. 281.

(4) D. KIVELSON et F. B. WILSON, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1575.

(5) C. H. TOWNES et A. L. SCHAWLOW, *Microwave spectroscopy*, Mc Graw Hill.

(6) R. WERTHEIMER, J. BELLET, F. CAILLE, J. CARLIER, J. MESSELYN et A. SPECQ, *J. Phys. Rad.*, 24, suppl. au n° 3, 1963, p. 9 A.

(7) D. KIVELSON, *J, Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 904.

(8) R. VAN RIET, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 48, 1962, p. 731.

(9) W. E. SMITH, *Austr. J. Phys.*, 12, 1959, p. 109.

(10) R. VAN RIET, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 48, 1962, p. 397.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne*
et *Laboratoire de Calcul numérique, Faculté des Sciences de Lille.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Mesure du rapport des moments magnétiques nucléaires de* ^{199}Hg *et* ^{201}Hg. Note (*) de MM. **Jean-Claude Lehmann** et **René Barbé**, présentée par M. Jean Lecomte.

La méthode de détection optique de la résonance magnétique utilisant la modulation de l'absorption d'un faisceau à angle droit du champ statique a été utilisée pour mesurer le rapport des moments magnétiques nucléaires de ^{199}Hg et ^{201}Hg.

Le rapport des moments magnétiques nucléaires de ^{199}Hg et ^{201}Hg a été déterminé par Cagnac ([1]). Il utilisait une détection basée sur les changements d'intensité (pour ^{199}Hg) et d'état de polarisation (pour ^{201}Hg) de la lumière de résonance optique, lorsqu'on produit la résonance magnétique dans l'état fondamental. Le faisceau excitateur, dans l'axe du champ statique H_0, se trouvait polarisé circulairement pour effectuer le pompage. Il était émis par une source à ^{204}Hg, qui n'excite que la composante hyperfine $F = 5/2$ de ^{201}Hg et la composante $F = 1/2$ de ^{199}Hg de la raie 2 537 Å. Cagnac mesurait le rapport des fréquences de transition ν_{201} et ν_{199}, observées dans le même champ H_0. La constance de ce champ se contrôlait à chaque instant par une résonance de protons. Les résonances étaient décrites par balayage en fréquence des émetteurs de radiofréquence. La correction diamagnétique est la même pour les deux isotopes, et leurs spins nucléaires sont connus ($I_{199} = 1/2$, $I_{201} = 3/2$).

Plusieurs facteurs limitent la précision de ces mesures : la largeur des raies de ^{201}Hg est appréciable (15 Hz). En outre, l'emploi de la résonance de protons impose une modulation à basse fréquence de H_0, qui élargit les raies. Par ailleurs, la valeur absolue de H_0 est mal connue : la sonde à protons n'est pas à l'emplacement de la cellule contenant la vapeur de mercure et la correction à apporter au champ est peu sûre. Enfin, l'intensité de la lumière de résonance optique est toujours petite, ce qui donne une faible valeur du rapport signal sur bruit. Les mesures décrites ci-dessous ont permis d'éliminer ces inconvénients.

On sait [([1]), ([2])] que la largeur des raies de ^{201}Hg diminue très vite, quand la température des parois de la cellule augmente. Dès 80°C, on gagne un facteur 10. En outre, les temps de relaxation s'allongent et les signaux deviennent plus intenses. Disons tout de suite que nous avons vérifié que cette élévation de température (entre 60 et 300°C) n'affecte pas (à la précision rapportée ci-après) les fréquences de résonance ν_{201} et ν_{199}. Nous avons donc opéré à 300°C.

La modification essentielle, que nous avons apportée à la méthode de Cagnac, a consisté à utiliser pour la détection, la modulation de l'absorption (aux fréquences ν_{199} et ν_{201}) d'un faisceau polarisé circulai-

rement et se propageant à angle droit de H_0 [3]. La lumière pompante et la lumière de détection proviennent de la même source à ^{204}Hg (*figure*). Les fréquences ν_{199} et ν_{201} sont délivrées par des oscillateurs à quartz dont l'un (ν_{201}) peut être ajusté en fréquence. Elles sont appliquées simultanément à la cellule. Dans ces conditions, le faisceau « croisé » est modulé aux fréquences ν_{199} et ν_{201} qu'on extrait du signal photoélectrique par deux chaînes d'amplificateurs sélectifs, puis de discriminateurs. La détection aux fréquences ν_{199} et ν_{201} se fait en phase avec le signal de l'émetteur. Dans ces conditions, le discriminateur fournit un signal de dispersion qui s'annule et change de signe à la résonance [([4]), p. 496].

L'intensité optique, utilisée pour la détection, est ainsi beaucoup plus grande que dans la méthode de Cagnac. Elle se fait, en outre, à une fréquence (ν_1 ou ν_2), où le spectre de bruit des photomultiplicateurs apparaît beaucoup plus faible. Le rapport signal sur bruit se trouve considérablement amélioré.

Nous avons utilisé le signal de dispersion, relatif à ^{199}Hg, comme signal d'erreur pour stabiliser l'alimentation Varian fournissant le courant qui produit H_0. On est ainsi assuré que le champ H_0, à l'intérieur même de la cellule, garde la valeur constante nécessaire pour que ^{199}Hg résonne à la fréquence ν_{199}. On élimine ainsi tous les aléas, liés à l'emploi de la résonance de protons. Nous avons obtenu, de cette manière, un champ H_0 stable à 0,025 Hz près pour une fréquence ν_{199} de 150 000 Hz (1/40e de la largeur de raie). Il suffit alors de déterminer la fréquence ν_{201}, pour laquelle se produit la résonance de ^{201}Hg.

Une précaution doit être prise dans ces mesures. Elle concerne les « déplacements lumineux » produits par les faisceaux pompants et de détection : La source utilisée (^{204}Hg) émet une raie, qui ne coïncide pas exactement avec les composantes de ^{199}Hg et ^{201}Hg. Elle est susceptible de produire des déplacements des niveaux fondamentaux des deux isotopes, dus aux transitions virtuelles [([4]), p. 473]. (Les déplacements, liés aux transitions réelles [([4]), p. 476], n'existent pas, le champ H_0 (de 185 gauss) étant beaucoup trop grand.) Nous avons observé des déplacements liés au faisceau de pompage, suivant qu'on effectue celui-ci en σ^+ ou en σ^-.

La symétrie du faisceau croisé est telle qu'il ne produit aucun « déplacements lumineux » pour ^{199}Hg et seulement un élargissement symétrique pour ^{201}Hg. (Son effet se montre analogue à celui d'un faisceau de lumière naturelle se propageant parallèlement à H_0 [([4]), p. 486].) Il suffit donc de prendre pour valeur du rapport cherché, la moyenne des valeurs obtenues en σ^+ et en σ^-.

Nous avons obtenu

$$\frac{\gamma_{201}}{\gamma_{199}} = -0{,}369\,138\,8\,(\pm 1{,}5.10^{-7}),$$

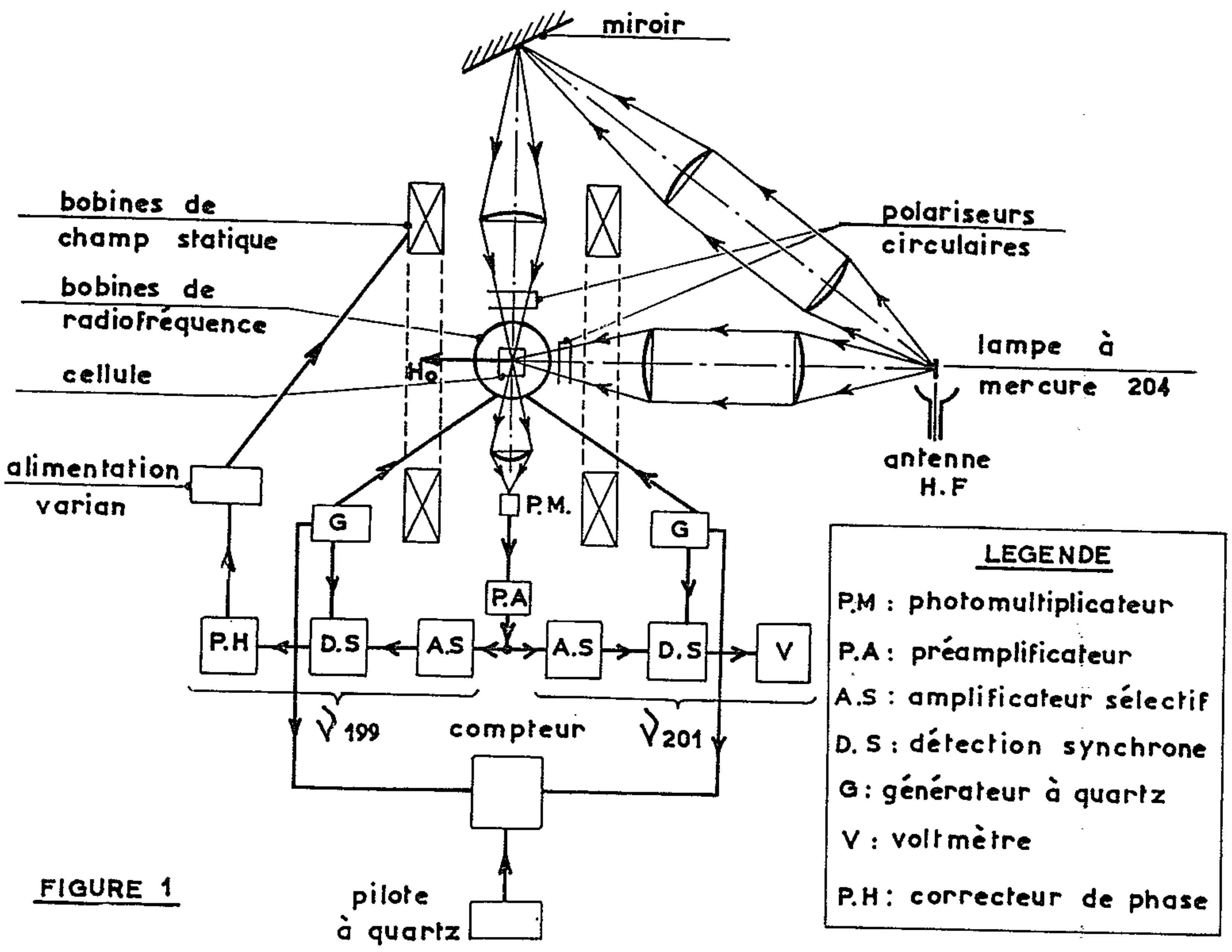


FIGURE 1

soit

$$\frac{\mu_{201}}{\mu_{199}} = -1,1074164 \, (\pm 5.10^{-7}).$$

Le résultat, dix fois plus précis, est en excellent accord avec celui de Cagnac.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) B. CAGNAC, *Thèse*, Paris, 1960 (*Ann. Phys.*, 6, 1961, p. 467).
(2) J. BROSSEL, *Year Book of the Phys. Soc.* (London), 1960, p. 1.
(3) H. G. DEHMELT, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1924.
(4) C. COHEN-TANNOUDJI, *Thèse*, Paris, 1962 (*Ann. Phys.*, 7, 1962, p. 423 et 469).

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la possibilité de mise en évidence, par spectrophotométrie de flamme, de l'existence, en milieu acide, du complexe formé par l'hydroxy-8-quinoléine avec l'aluminium.* Note (*) de Mme **Jeanine Debras-Guédon**, transmise par M. Gustave Ribaud.

On a mesuré, avec un spectrophotomètre, les intensités de certaines raies d'aluminium émises dans la flamme oxyacétylénique en y atomisant des solutions *acides* contenant des quantités connues de cet élément mais en présence de concentrations croissantes d'hydroxy-8-quinoléine. Pour chaque teneur en aluminium, la courbe représentative de la variation de l'intensité mesurée d'une raie déterminée en fonction de la concentration en hydroxy-8-quinoléine, tracée en coordonnées logarithmiques, présente un point angulaire défini correspondant à la quantité de réactif nécessaire pour former le composé $Al(C_6H_9ON)_3$.

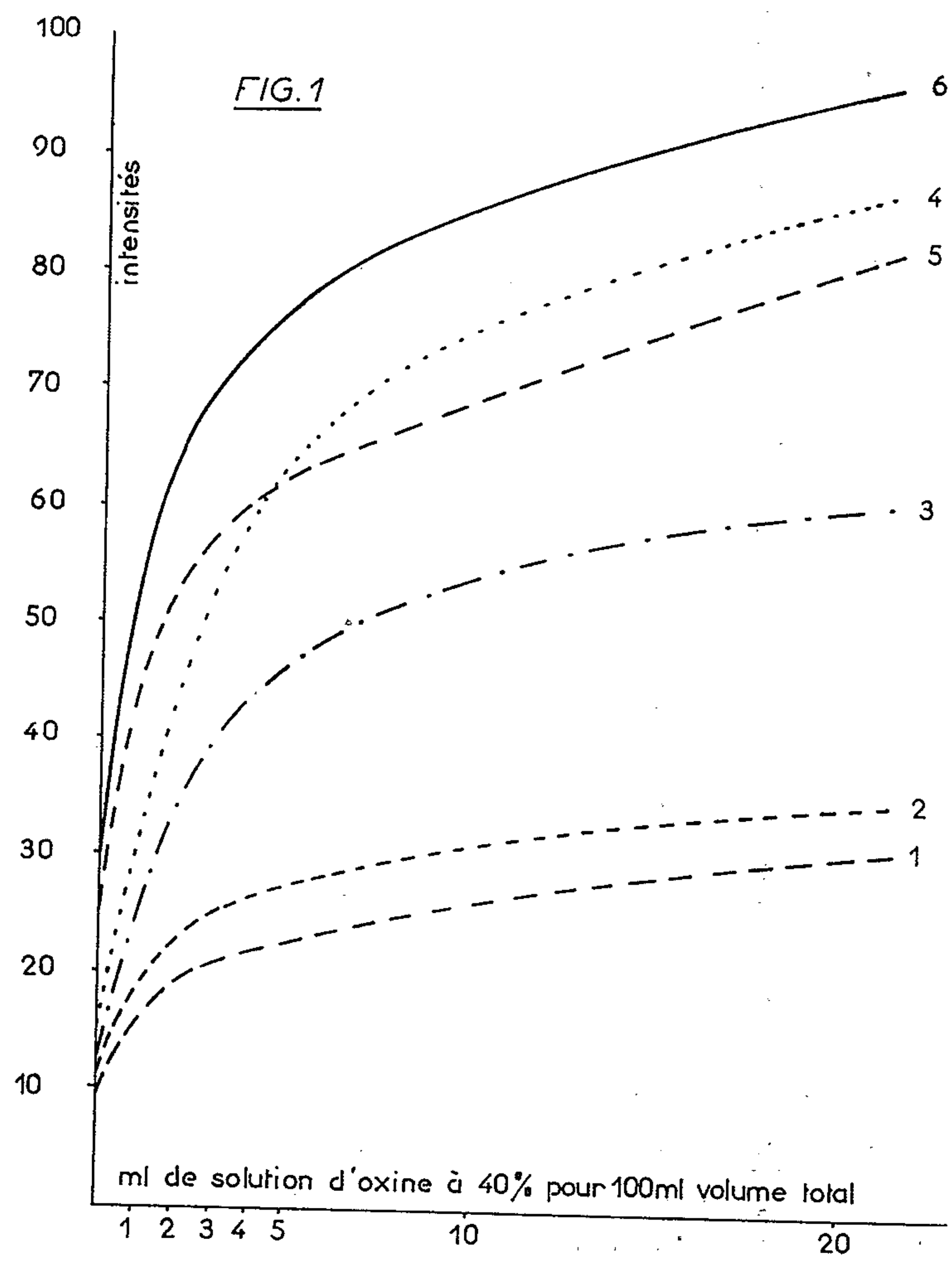
Dans une Note précédente a été montré l'effet exaltateur exercé, sur l'émission de l'aluminium dans la flamme oxyacétylénique, par la présence de l'hydroxy-8-quinoléine [1]. Ce réactif se révèle par ailleurs très intéressant puisque non seulement sa présence exalte les émissions de toutes les particules émettrices, mais encore diminue et même supprime certaines perturbations, d'ordre chimique, apportées à l'émission spectrale de divers éléments par la présence d'autres éléments. C'est pourquoi l'étude de son mode d'action a été poursuivie et a comporté entre autres les essais décrits dans la Note précédente.

On a préparé plusieurs gammes de solutions pour des concentrations différentes d'aluminium, par exemple, pour 100 ml : 75, 100, 200 et 300 mg exprimés en oxyde d'aluminium : Al_2O_3. Dans chacune de ces gammes, la seule variable était la concentration en hydroxy-8-quinoléine, introduite sous forme de solution à 40 % dans l'acide chlorhydrique au 1/4. Les concentrations de l'aluminium et de l'acide chlorhydrique étaient maintenues rigoureusement constantes pour chaque solution d'une gamme donnée, celle de l'acide chlorhydrique étant par ailleurs la même pour toutes les gammes de solutions.

Les liqueurs ainsi obtenues ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre à réseau muni de photomultiplicateurs et d'un dispositif à flamme oxyacétylénique pourvu d'un brûleur à injection directe. Les conditions opératoires : pressions des gaz (0,4 kg/cm² pour l'oxygène, 0,2 kg/cm² pour l'acétylène), largeur de fente (0,10 mm), sensibilité, étaient les mêmes pour toutes les séries de mesures. Celles-ci ont été faites à la longueur d'onde de 484 mμ correspondant à une émission moléculaire de Al-O. Certaines d'entre elles ont pu être faites, avec les mêmes conditions opératoires, à 396 mμ, longueur d'onde de la raie de résonance de l'aluminium. L'ensemble de ces mesures a permis de tracer les graphiques représentés par la figure 1, pour lesquels en ordonnée on a porté les intensités lues sur

le galvanomètre du spectrophotomètre et en abscisse les volumes (en millilitres) de solution d'oxine présents dans 100 ml de solution totale.

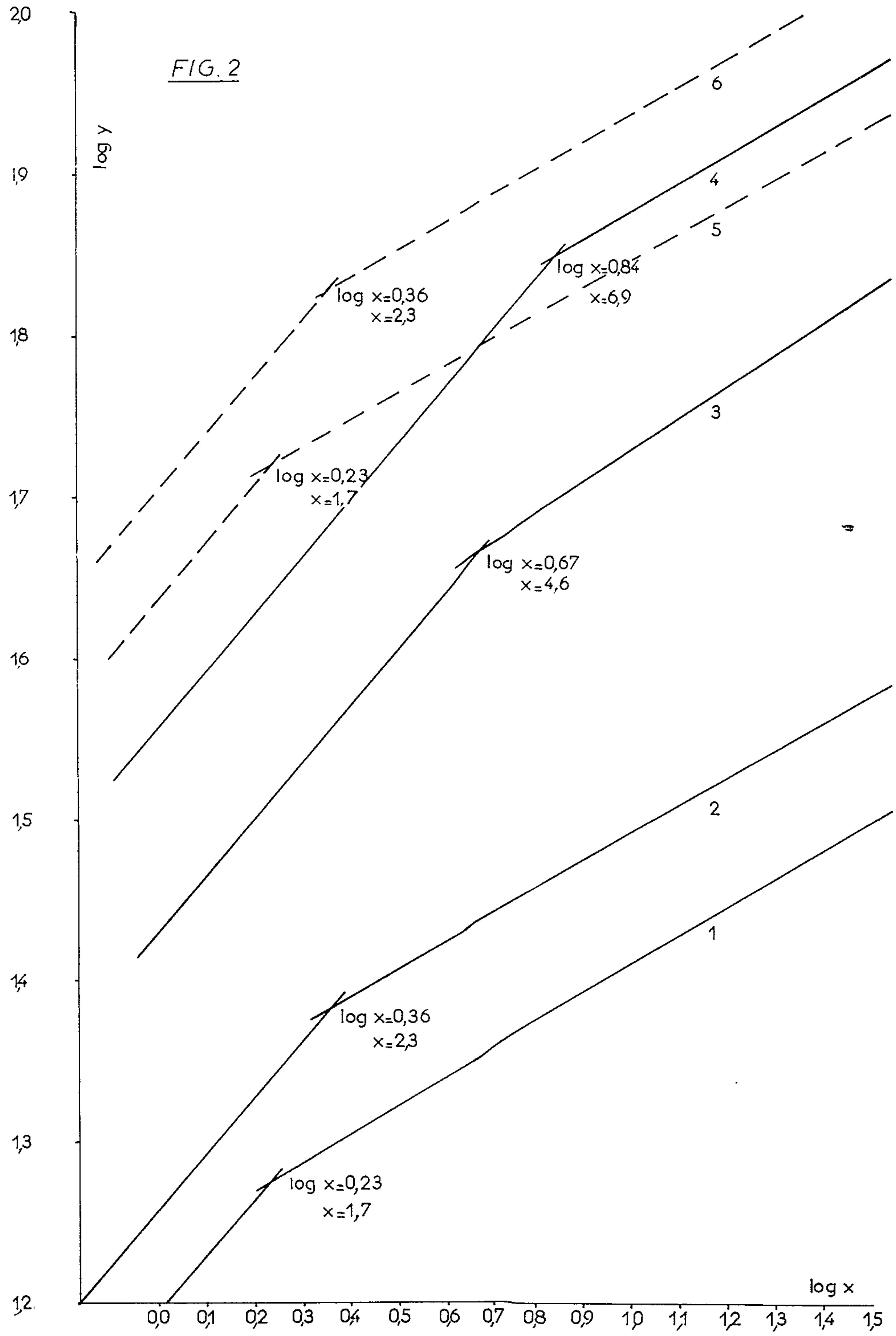
Ces graphiques, transformés ensuite en coordonnées logarithmiques, ont fait apparaître, pour chaque concentration en aluminium, un point anguleux bien défini correspondant exactement à la concentration d'oxine



Courbes représentatives de la variation de l'intensité de la raie 484 mμ [(1), (2), (3), (4)] et de la raie 396 mμ [(5), (6)] en fonction de la concentration en oxine et pour des teneurs différentes en aluminium. Pour 100 ml de solution totale :

(1) 40 mg, soit 75 mg exprimés en Al_2O_3;
(2) 53 mg, soit 100 mg exprimés en Al_2O_3;
(3) 106 mg, soit 200 mg exprimés en Al_2O_3;
(4) 159 mg, soit 300 mg exprimés en Al_2O_3;
(5) 40 mg;
(6) 53 mg.

nécessaire pour constituer le composé Al $(C_6H_9ON)_3$. Par ailleurs, le parallélisme des droites obtenues, tant dans la première portion que dans la deuxième, montrent que les fonctions représentatives des courbes de la figure 1 sont de même nature.



Courbes correspondant à celles de la figure 1 construites en prenant comme coordonnées les logarithmes de y : intensités des raies et de x : concentrations en oxine en millilitres de solution à 40 % pour 100 ml de volume total.

La spectrophotométrie de flamme permet ainsi de suivre la formation de l'oxinate d'aluminium, car l'émission de l'aluminium très faible lorsque cet élément se trouve sous forme de chlorure, nitrate ou autres sels minéraux, devient beaucoup plus importante au fur et à mesure de la formation du complexe organique vraisemblablement beaucoup plus facile à dissocier que ces derniers.

Conclusion. — Par de simples mesures d'émission dans la flamme, on a pu montrer qu'en présence d'hydroxy-8-quinoléine on enregistrait, en quelque sorte, la superposition de deux phénomènes d'exaltation de l'émission spectrale, l'un de nature encore indéterminé, thermique ou physique, et l'autre dû à la formation d'un composé dont la dissociation ne nécessite qu'une énergie relativement faible.

(*) Séance du 26 août 1963.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 242.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des séparations de phases dans les verres de borosilicate et de silicate de sodium.* Note (*) de MM. **Thach-Lan Tran** et **Claude Sella**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

L'étude par microscopie électronique et par attaque chimique sélective de trois borosilicates de sodium a montré que les phases de borate de sodium présentes dans le verre brut de coulée et dans le verre traité thermiquement sont différentes quand le rapport molaire B_2O_3/Na_2O est compris entre 5 et 6; elles sont identiques dans les cas où ce rapport est inférieur à 4. On a mis également en évidence l'existence de séparation de phases dans deux silicates de sodium vitreux traités thermiquement dans des conditions convenables.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié par microscopie électronique l'évolution thermique d'un verre de borosilicate de sodium (SiO_2, 70 %; B_2O_3, 26 %; Na_2O, 4 %). Examiné par la méthode de fractographie sous vide, ce verre présente après un traitement thermique une structure hétérogène avec des domaines d'aspect granulaire dispersés dans une matrice vitreuse sans structure apparente. Nous avons vu qu'il se produit au cours du traitement thermique une coalescence progressive de petits domaines se rassemblant en domaines de plus en plus grands. Quelles que soient leur distribution et leur étendue, ces domaines à structure granulaire sont constitués de deux phases, l'une étant de la silice pure, l'autre du tétraborate de sodium. On peut alors se demander si le composé 4 (B_2O_3) Na_2O dont l'existence est mise en évidence dans le verre traité n'existe pas déjà dans le verre brut de coulée sous la forme des granules très petits qu'on y observe et qui ont des dimensions de quelque 200 Å (*fig.* 1).

Une autre question serait alors celle de l'influence de la composition chimique globale du verre sur celle des phases constituant les granules d'origine ou les domaines que développent les traitements thermiques postérieurs.

Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons étudié par microscopie électronique et par attaque chimique sélective trois verres de compositions chimiques différentes. La composition centésimale et le rapport molaire B_2O_3/Na_2O de ces verres sont les suivants :

	SiO_2 % en poids.	B_2O_3 % en poids.	Na_2O % en poids.	Rapport molaire $\frac{B_2O_3}{Na_2O}$.
Verre n° 1	64,65	30,24	5,10	5,30
» n° 2	57,65	33,9	8,4	3,6
» n° 3	70,25	22,7	7	2,9

a. Examen au microscope électronique. — La méthode utilisée pour observer la structure interne est celle des répliques directes (carbone-platine) des surfaces de fracture faite sous vide. Examinés par cette

méthode, tous les verres étudiés présentent à l'état brut de coulée une structure granulaire uniforme semblable à celle déjà mentionnée et rappelée par la figure 1. Après un traitement thermique à 700°C pendant un temps suffisant pour avoir une séparation nette des phases, leur structure devient moins uniforme avec des domaines d'aspect grenu avoisinant des domaines sans structure apparente. Les figures 2 à 4 correspondent respectivement aux verres nos 1, 2 et 3 traités respectivement pendant 4, 44 et 44 h.

b. Détermination de la composition chimique des différentes phases. — Dans le but de déterminer la composition des phases observées, nous avons effectué sur ces verres préalablement réduits en poudre des attaques sélectives au moyen de solution aqueuse de HCl, 6 N à 95°C pendant une dizaine d'heures. L'analyse quantitative des constituants du verre passés en solution nous ayant montré que SiO_2 n'est pas attaqué par HCl dans ces conditions, nous pouvons déduire de la composition du verre après l'attaque chimique, le pourcentage de B_2O_3 et Na_2O dissous ainsi que leur rapport molaire. Les résultats ainsi obtenus sont les suivants :

		Poids (g)		
		de B_2O_3 dissous pour 100 g de verre attaqué.	de Na_2O dissous pour 100 g de verre attaqué.	Rapport molaire $\frac{B_2O_3 \text{ dissous}}{Na_2O \text{ dissous}}$.
Verre n° 1	Brut de coulée	27,30	4,91	4,95 ± 0,15
	traité à 700°C, 4 h....	21,14	4,77	3,95 ± 0,15
» n° 2	Brut de coulée	29	8,1	3,2 ± 0,15
	traité à 700°, 44 h....	29	7,9	3,2 ± 0,15
» n° 3	Brut de coulée	18,7	6,75	2,4 ± 0,15
	traité à 700°, 44 h....	18,4	6,71	2,4 ± 0,15

D'après ces résultats, nous pouvons remarquer que :

1° Dans le cas où le verre contient de l'anhydride borique et de l'oxyde de sodium avec un rapport molaire B_2O_3/Na_2O supérieur à 5 (verre n° 1) le pourcentage de B_2O_3 dissous par attaque chlorhydrique du brut de coulée ou du verre traité thermiquement n'est pas le même; celui de Na_2O dissous étant pratiquement le même. Le rapport molaire (B_2O_3 dissous/Na_2O

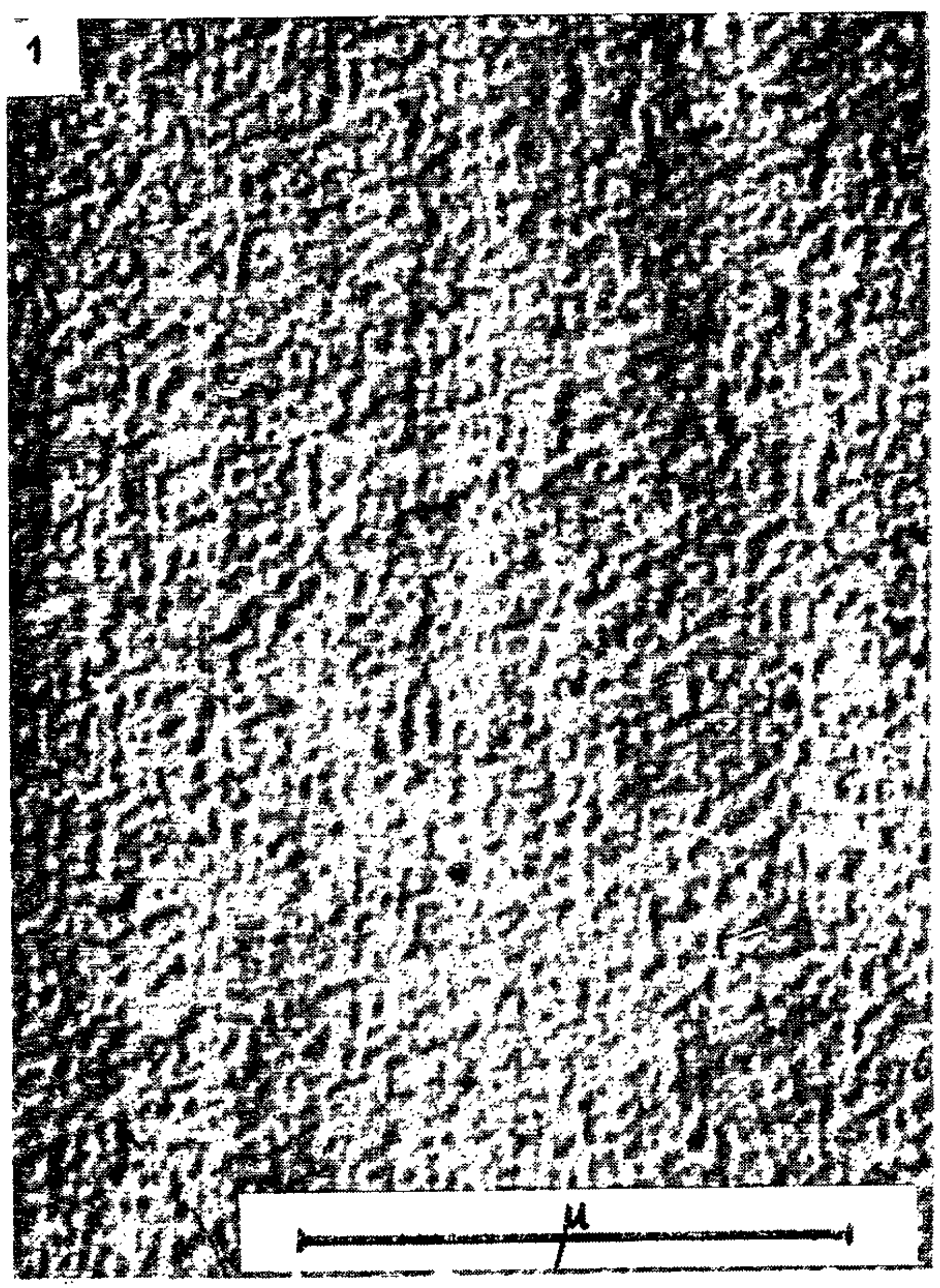
EXPLICATIONS DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1. — Verre de borosilicate de sodium brut de coulée. Réplique d'une surface de fracture faite sous vide.

Fig. 2 à 4. — Répliques de surfaces de fractures faites sous vide du verre n° 1 traité à 700°C pendant 4 h (*fig.* 2), du verre n° 2 traité à 700°C pendant 44 h (*fig.* 3), du verre n° 3 traité à 700°C pendant 44 h (*fig.* 4). On y observe une juxtaposition de domaines d'aspect granulaire et de domaines sans structure apparente.

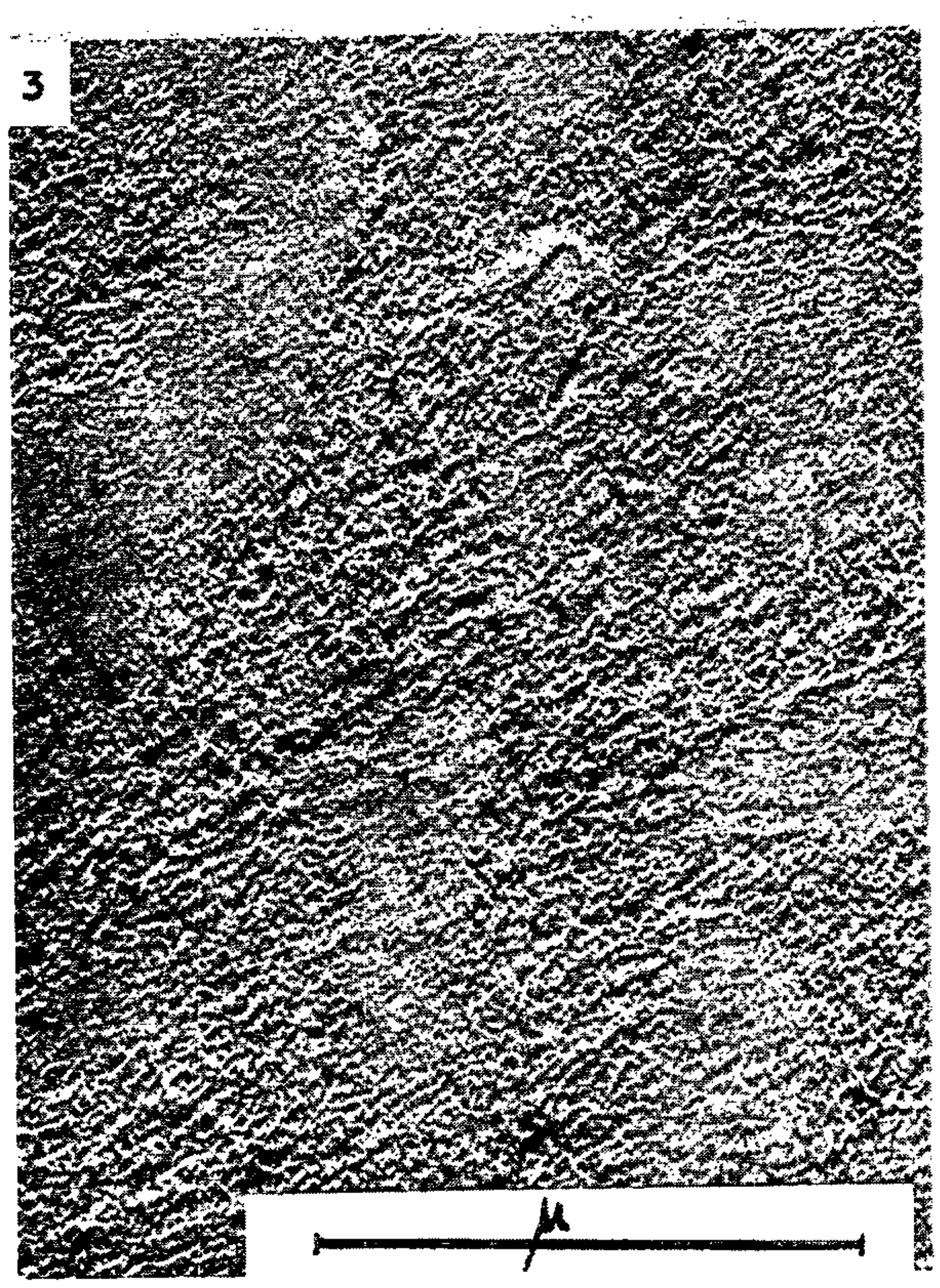
1



2



3



4



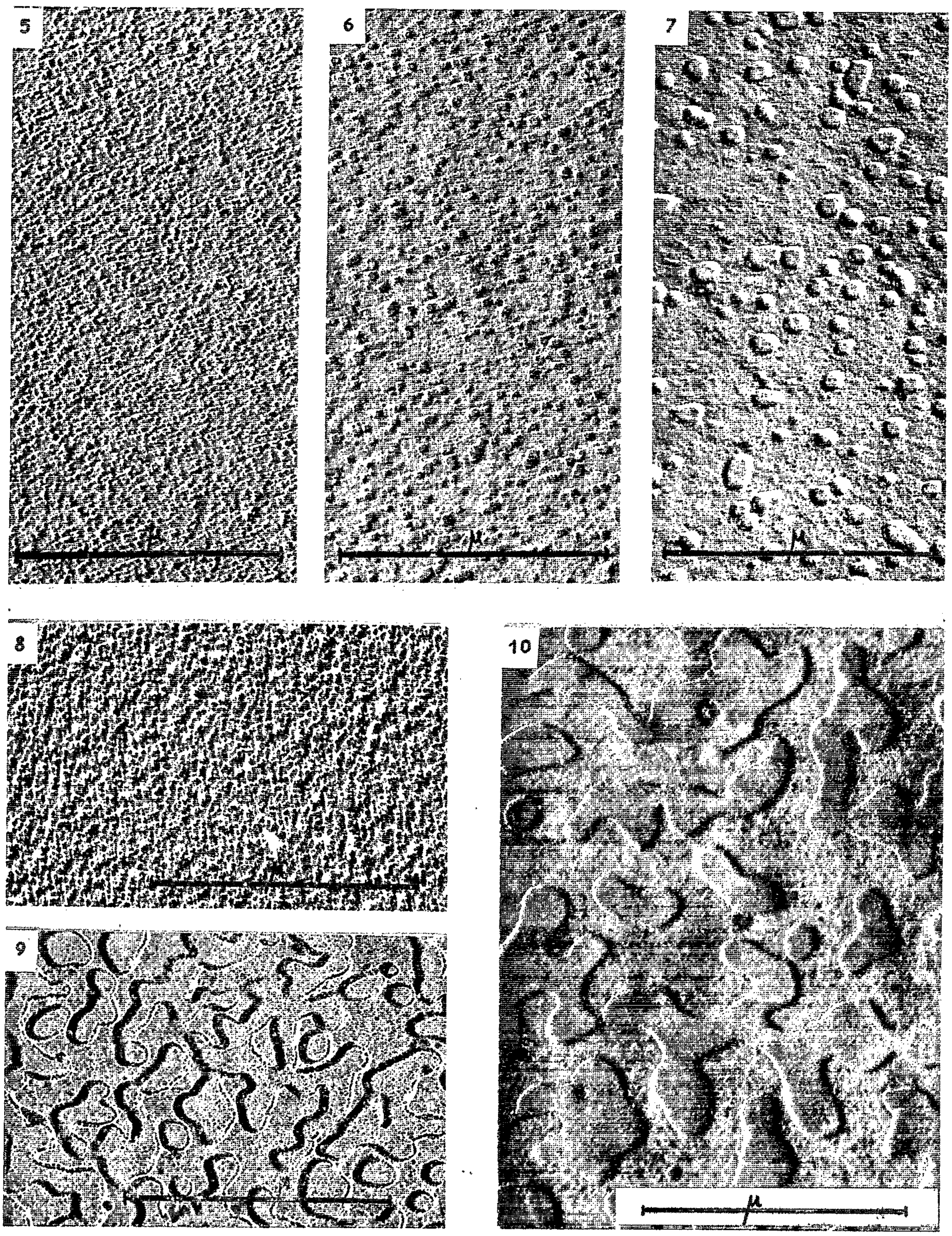

5
6
μ
7
μ
8
9
μ
10
μ

Planche II.

Fig. 5, 6 et 7. — Surfaces de fracture d'un silicate de sodium (SiO_2, 80,50 %; Na_2O, 19,5 % en moles) attaquées par de l'eau bouillante : verre recuit (*fig.* 5). Verre traité à 580°C pendant 20 h (*fig.* 6). Verre traité à 580°C pendant 78 h (*fig.* 7).

Fig. 8, 9 et 10. — Surfaces de fracture d'un silicate de sodium (SiO_2, 86,5 %; Na_2O, 13,5 % en moles) attaquées pendant 2 mn par de l'acide fluorhydrique dilué : verre recuit (*fig.* 8), verre traité à 600°C pendant 24 h (*fig.* 9), pendant 78 h (*fig.* 10). Toutes les photographies 5 à 10 sont au grossissement de 45 000.

dissous) est égal, aux erreurs d'expérience près, à 5 pour le verre brut de coulée, et il est égal à 4 pour le verre traité thermiquement. Des résultats analogues ont été trouvés par Eversteijn, Stevels et Waterman ([2]) lors de leur étude sur le comportement d'un verre de borosilicate de sodium dans des solutions de pH différents. Il semble donc que dans le verre brut de coulée coexistent au moins deux phases vitreuses, la phase soluble dans HCl étant constituée de pentaborate de sodium ($5\,B_2O_3Na_2O$). Dans le verre traité, nous avons une matrice sans structure apparente dans laquelle sont dispersés des domaines d'aspect granulaire composés de deux phases vitreuses qui seraient du tétraborate de sodium et de la silice. On peut raisonnablement penser que le pentaborate de sodium stable à la température à laquelle est coulé le verre se trouve figé par suite du refroidissement rapide de la masse du verre. Quand on maintient le verre à une température comprise entre 580 et 780°C, le pentaborate se dissocie pour donner du tétraborate de sodium $4\,B_2O_3Na_2O$ et du B_2O_3 qui se dissout dans la phase sans structure. Ceci expliquerait que l'attaque chlorhydrique enlève un pourcentage de B_2O_3 plus élevé au verre brut de coulée qu'au verre traité thermiquement.

2° Dans le cas où le rapport molaire B_2O_3/Na_2O est inférieur à 4 (verres nos 2 et 3) les pourcentages de B_2O_3 et de Na_2O dissous dans l'acide chlorhydrique sont les mêmes pour les verres traités et non traités. Il est probable que dans ces cas la phase soluble dans HCl est la même dans le verre brut de coulée et dans le verre traité de même composition globale. Cette phase pourrait être constituée d'un mélange de plusieurs borates de sodium de compositions définies.

Rappelons que l'attaque chlorhydrique même très poussée ne dissout pas complètement les domaines à structure granulaire observés dans les verres traités thermiquement et qu'il subsiste un squelette de silice pure insoluble ([1]).

Étude au microscope électronique de l'évolution par traitements thermiques de la structure de quelques silicates de sodium vitreux. — A notre connaissance, la séparation en plusieurs phases vitreuses dans les silicates de sodium vitreux n'a pas été mise en évidence jusqu'à présent. Dans le but de voir si une telle séparation de phases peut être observée dans ces verres, nous

avons entrepris l'étude de l'évolution thermique de la structure de quelques silicates de sodium. Pour mieux observer le phénomène, nous avons attaqué la surface de fracture du verre soit par de l'eau bouillante pendant une dizaine de minutes, soit par de l'acide fluorhydrique dilué pendant 1 à 2 mn avant de faire la réplique (réplique directe carbone-platine). La figure 5 représente la structure d'un verre composé de 80,5 % de SiO_2 et de 19,5 % de Na_2O en moles qui a subi un recuit rapide à 550°C. Les figures 6 et 7 montrent l'évolution de la structure d'échantillons du même verre après traitement thermique à 580°C pendant 20 et 78 h respectivement. La figure 8 correspond à un verre composé de 86,5 % de SiO_2 et de 13,5 % de Na_2O en moles qui a subi un recuit rapide à 570°. Les figures 9 et 10 montrent la structure des surfaces de fracture attaquées par de l'acide fluorhydrique dilué d'échantillons du même verre après traitement thermique à 600°C pendant 24 et 78 h respectivement. La diffraction des rayons X n'a révélé aucune trace de cristaux au cœur de ces verres, ce qui indique qu'il s'agit là d'une séparation en plusieurs phases vitreuses et non pas d'une dévitrification.

Conclusion. — L'ensemble de ces observations montre que :

1. Tous les borosilicates de sodium étudiés sont constitués de plusieurs phases. On a au moins deux phases dans les verres bruts de coulée et trois au moins dans les verres traités thermiquement.

2. Quand le rapport molaire B_2O_3/Na_2O initial est compris entre 5 et 6, la phase borate de sodium soluble présente dans le verre brut de coulée est différente de celle présente dans le verre traité de même composition globale.

3. Quand le rapport molaire B_2O_3/Na_2O est inférieur à 3,6, la phase de borate de sodium soluble est la même dans les deux verres (traité et non traité) de même composition globale.

4. La séparation en plusieurs phases vitreuses peut se produire dans certains silicates de sodium après un traitement thermique convenable. Il serait intéressant de préciser les limites des domaines de compositions et de températures pour lesquelles le phénomène de séparation de phases peut se produire et de pouvoir déterminer la composition des différentes phases.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) T. L. TRAN et C. SELLA, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3063.

(2) F. C. EVERSTEIJN, J. M. STEVELS et H. I. WATERMAN, *Verre et Réf.*, janvier-février 1961, p. 5.

(*Laboratoire de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain, 52, boulevard de la Villette, Paris* et *Laboratoire de Microscopie et Diffraction électroniques, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Abaissement de la fréquence fondamentale d'absorption dans l'ultraviolet lointain des halogénures alcalins au passage par le point de fusion.* Note (*) de MM. **Jerzy Zarzycki** et **Francis Naudin**, présentée par M. Maurice Ponte.

On a calculé en fonction de la température, à partir des mesures magnéto-optiques, les variations de la fréquence fondamentale d'absorption dans l'ultraviolet lointain des halogénures alcalins suivants : LiF, NaF, NaCl, KCL, KBr, KI et CsI. Cette étude fait apparaître une discontinuité au passage par le point de fusion. L'abaissement de cette fréquence est de l'ordre de 5 % pour tous les halogénures étudiés, sauf pour les cas extrêmes LiF et CsI où il est plus important.

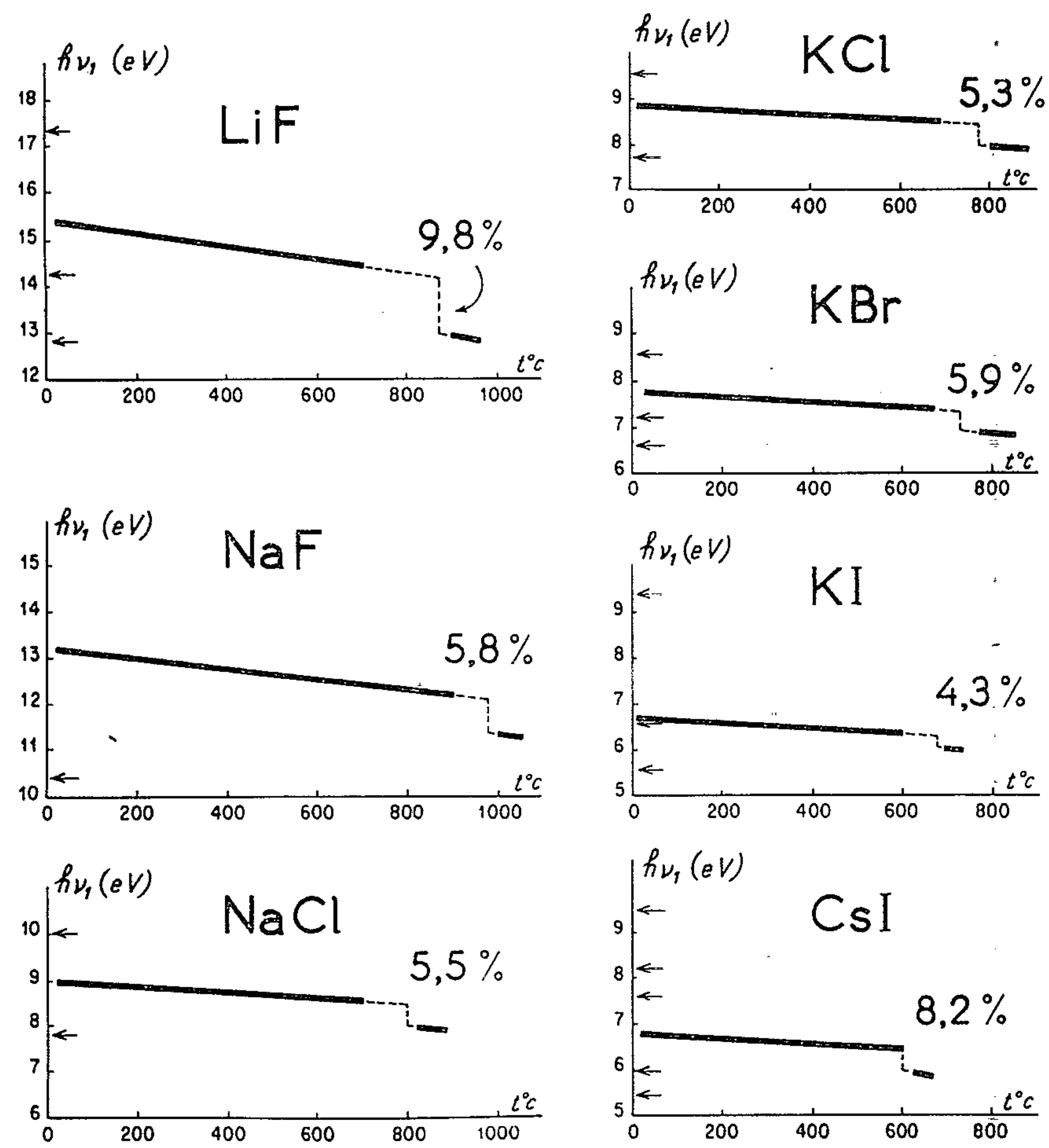
Dans une Note précédente [1], nous avons pu montrer qu'en partant de la réfractivité et de la rotativité magnétique molaires mesurées pour une longueur d'onde du spectre visible, on peut déterminer par une combinaison des formules de dispersion la position moyenne de la bande fondamentale dans l'ultraviolet lointain des sels fondus aux températures élevées.

Dans le présent travail, nous avons suivi systématiquement le déplacement de la bande fondamentale des halogénures alcalins suivants à l'état cristallin : LiF, NaF, NaCl, KCl, KBr, KI et CsI depuis la température ambiante jusqu'aux abords de la fusion, puis nous avons comparé les positions ainsi trouvées pour le solide aux positions de la bande déterminées auparavant à l'état liquide [1]. L'extrapolation linéaire jusqu'au point de fusion, des portions de courbe correspondant respectivement au solide et au liquide fait apparaître une discontinuité.

L'évaluation de la réfractivité R et du pouvoir rotatoire magnétique Ω nécessite la connaissance de l'indice de réfraction n, de la constante de Verdet V et de la masse spécifique d. Les mesures relatives à l'état solide sont effectuées sur des échantillons monocristallins. n est obtenu par la méthode du prisme au minimum de déviation; l'échantillon prismatique est placé à l'intérieur d'un four électrique muni de hublots et disposé sur la platine d'un goniomètre. Dans le cas de KI et de CsI, l'échantillon est enfermé dans une enceinte remplie d'argon sec. La mesure de la constante de Verdet du solide en fonction de la température est effectuée au moyen de l'appareil déjà décrit [2] ayant servi à la mesure de l'effet Faraday des sels fondus; on a toutefois adopté ici un montage en transmission simple. Dans le cas de KI et de CsI, l'échantillon est protégé par une atmosphère d'argon sec. Les valeurs de la masse spécifique ont été prises dans la littérature [3] ou calculées d'après les mesures dilatométriques [[4], [5], [6]].

Le calcul de la fréquence ν_1 de la bande fondamentale a été effectué pour des températures s'échelonnant de 100 en 100°C jusqu'à 50°C environ au-dessous du point de fusion. La figure 1 représente les variations de la position de la bande fondamentale $h\nu_1$ (exprimée en électrons-volts) en

fonction de la température dans le cas du cristal et du liquide. Sur chacun des graphiques, on a indiqué par des flèches les positions des maximums principaux de la bande observés directement sur le spectre d'absorption dans l'ultraviolet lointain d'une couche mince de sel à température ambiante [(7), (8)]. On voit que ces valeurs encadrent la valeur $h\nu_1$ obtenue à partir des mesures magnétooptiques. On constate, dans tous les cas,



Variation en fonction de la température de l'énergie $E = h\nu_1$ pour quelques halogénures alcalins.

une décroissance régulière de l'énergie $h\nu_1$ pour le cristal lorsque la température croît; le passage par le point de fusion étant marqué par une discontinuité avec abaissement de l'énergie. On a porté, sur les différents graphiques, la valeur numérique de cette discontinuité en pourcentage de l'énergie de la bande du solide au point de fusion. On voit que ce saut correspondant à la fusion est d'environ 5 % pour les halogénures étudiés, à l'exception des cas extrêmes LiF et CsI, où il est plus important.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

([1]) J. ZARZYCKI et F. NAUDIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5344.
([2]) J. ZARZYCKI et F. NAUDIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 634.
([3]) J. O'M. BOCKRIS, A. PILLA et J. L. BARTON, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 507.
([4]) A. EUCKEN et W. DANNÖHL, *Z. Elektrochem.*, 40, 1934, p. 814.
([5]) V. T. DESHPANDE, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 794.
([6]) J. W. JOHNSON, P. A. AGRON et M. A. BREDIG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2734.
([7]) W. C. WALKER, *J. Opt. Soc. Amer.*, 52, 1962, p. 223.
([8]) J. E. EBY, K. J. TEEGARDEN et D. B. BURTON, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 1099.

(Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain,
52, boulevard de la Villette, Paris, 19e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la constitution et la décomposition thermique sous vide des bioxydes de manganèse variété* γ. Note (*) de MM. **Philippe Brouillet**, **Alfred Grund** et **Fernand Jolas** présentée par M. Georges Chaudron.

« Les bioxydes de manganèse variété γ » sont considérés comme des solutions solides : $(1-n)MnO_2$, $nMnOOH$, mH_2O différenciées par leur degré de réduction n. Des mesures thermogravimétriques réalisées sous vide confirment cette conception et permettent à elles seules, la détermination des coefficients n et m.

Il a déjà été montré, en particulier par l'un d'entre nous (1), qu'au cours du premier stade de la réduction électrochimique d'un bioxyde de manganèse variété γ, le réseau cristallin était conservé mais subissait une dilatation de la maille élémentaire. Une relation presque linéaire entre le degré de réduction et la dimension de la maille a été établie par Feitknecht (2) sur des échantillons ayant subi des réductions chimiques progressives.

Par variation continue du degré de réduction, on peut, en effet, obtenir tous les produits de composition chimique intermédiaire entre γMnO_2 et $\alpha MnOOH$ et possédant la même structure faiblement cristallisée mais identifiable au type diaspore. C'est pourquoi tous ces composés peuvent être considérés comme appartenant à une même série continue de solutions solides. Nous proposons de les désigner par « bioxydes de manganèse variété γ » et de les représenter en fonction de leur degré de réduction n par la formule

$$(1) \qquad (1-n)\,MnO_2, \quad n\,MnOOH, \quad m\,H_2O$$

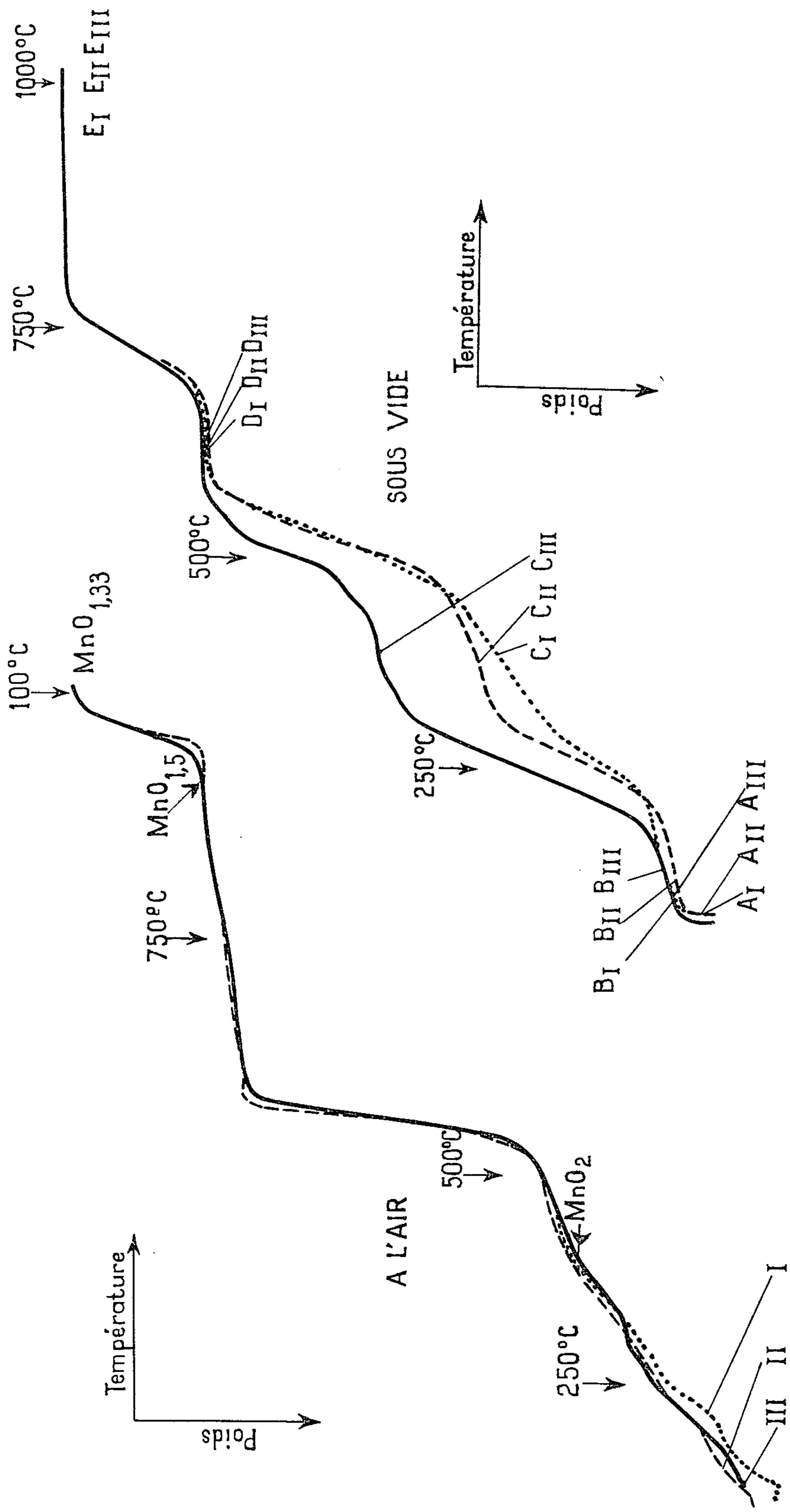
ou

$$(2) \qquad Mn^{IV}_{(1-n)}Mn^{III}_{n}O_{(2-n)}(OH)_{n}\,m\,H_2O.$$

Cette désignation, étendue à toute une série de composés, est justifiée par le fait que le produit communément désigné par « bioxyde de manganèse γ », tel que celui obtenu généralement par électrolyse d'un sel manganeux, est déjà partiellement réduit ($n \simeq 0,1$).

La constitution des « bioxydes de manganèse variété γ » selon la formule développée (1) ou (2) peut être corroborée par une étude thermogravimétrique.

Cependant les mesures de pertes de poids en fonction de la température, effectuées jusqu'à présent dans l'air [(3), (4)], n'avaient pas permis d'apprécier les degrés de réduction initiaux que pouvaient, par contre, révéler les analyses chimiques. De telles expériences effectuées à l'air sont représentées sur la partie gauche de la figure. Bien que possédant des degrés de réduction fort différents (respectivement 0,13, 0,24, 0,52, déterminés par analyses chimiques et confirmés par la mesure des dimensions de la maille cristalline), trois échantillons (I, II, III) présentent des courbes thermogravimétriques sensiblement identiques.



Courbes thermogravimétriques de trois échantillons (I, II et III) de « bioxydes de manganèse variété γ », réalisées à l'air ou sous vide (10^{-5} mm de mercure), vitesse de chauffe : 2,5°C/mn.

Ceci peut s'expliquer si l'on considère que le départ d'eau dû à la décomposition de la part nMnOOH initialement présente dans la solution solide selon

$$(3) \qquad n\,\mathrm{MnOOH} \rightarrow \frac{n}{2}\mathrm{Mn_2O_3} + \frac{n}{2}\mathrm{H_2O}$$

est compensée, en présence d'air, par une fixation d'oxygène sur $(n/2)Mn_2O_3$ selon

$$(4) \qquad \frac{n}{2}\mathrm{Mn_2O_3} + \frac{n}{4}\mathrm{O_2} \rightarrow n\,\mathrm{MnO_2}.$$

Les masses de MnOOH et MnO_2 étant très voisines, les courbes thermogravimétriques n'accusent pas de différences sensibles selon la teneur initiale du composé en MnOOH.

Par contre, si l'on rendait impossible le stade d'oxydation (4) par exemple en réalisant la décomposition thermique sous vide, on devrait faire apparaître des évolutions différentes selon le degré de réduction de ces mêmes échantillons.

Les expériences ont été réalisées et reportées sur la partie droite de la figure. Les courbes thermogravimétriques mettent en évidence des pertes de poids successives AB, BC, CD et DE reflétant les compositions chimiques différentes des échantillons I, II et III étudiés.

Les portions successives des courbes thermogravimétriques réalisées sous vide traduisent :

durant les portions AB : le départ de l'eau d'humidification;

durant les portions BC : le départ de l'eau liée mH_2O et la décomposition

$$(3) \qquad n\,\mathrm{MnOOH} \rightarrow \frac{n}{2}\mathrm{Mn_2O_3} + \frac{n}{2}\mathrm{H_2O};$$

durant les portions CD : la transformation

$$(5) \qquad (1-n)\,\mathrm{MnO_2} \rightarrow \left(\frac{1-n}{2}\right)\mathrm{Mn_2O_3} + \left(\frac{1-n}{4}\right)\mathrm{O_2};$$

durant les portions DE : la transformation de Mn_2O_3 en un oxyde inférieur $MnO_{1,29}$ de structure Mn_3O_4.

La quantité totale de manganèse présent dans un échantillon sera déterminée par la position du point D où la solution solide a été transformée quantitativement en oxyde Mn_2O_3 stoechiométrique. Cet oxyde provient d'une part de la décomposition de la fraction nMnOOH [réaction (3)] et, d'autre part, de la réduction de la fraction résiduelle $(1 - n)$ MnO_2 [réaction (5)].

Le degré de réduction n caractérisant la composition chimique sera mesuré avec précision d'après la distance CD correspondant au départ de $[(1 - n)/4]$ molécule d'oxygène [réaction (5)].

La quantité d'eau liée mH_2O sera connue par différence d'après la mesure de la distance BC correspondant à $[m + (n/2)]$ molécule-gramme d'eau.

Pour les trois échantillons examinés, les valeurs des degrés de réduction, déduites des seules courbes thermogravimétriques [respectivement 0,13 (courbe I); 0,23 (courbe II); 0,50 (courbe III)] sont en parfait accord avec les valeurs précédemment citées dont les mesures avaient été effectuées soit par voie chimique, soit par la détermination des paramètres de la maille élémentaire.

Ces résultats confirment la formule développée (1) ou (2); en outre, les mesures thermogravimétriques effectuées sous vide constituent un moyen d'analyse précis de la composition chimique des « bioxydes de manganèse variété γ ».

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) J. Brenet, P. Malessan et A. Grund, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 111.

(2) W. Feitknecht, H. R. Oswald et U. Feitknecht-Steinmann, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 1947.

(3) J. Brenet et A. Grund, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1210.

(4) K. Traore et J. Brenet, *Z. Elektrochem.*, 63, n° 5, 1959, p. 563.

(Laboratoires de la Société Les Piles Wonder, 77, rue des Rosiers, Saint-Ouen, Seine.)

MÉTALLURGIE. — *Application de la relation de Petch à l'uranium α : influence de la grosseur de grain sur la déformation plastique.* Note (*) de MM. **André Lemogne, Jean Morin** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons cherché à vérifier si la loi de Petch était applicable aux contraintes d'écoulement plastique et aux contraintes de rupture de l'uranium α. Les deux uraniums de pureté très différente que nous avons étudiés, suivent avec une bonne approximation la relation de Petch,

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}}.$$

La relation de Petch [1], $\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}$, appliquée d'abord à la limite élastique et à la résistance au clivage de l'acier doux, signifie que les empilements de dislocations de glissement sur les joints de grains, empilements dont la longueur est proportionnelle au diamètre d du grain, sont responsables, à la fois du déclenchement initial de la déformation plastique et de l'initiation des premières fissures, lesquelles conduiront ultérieurement à la rupture fragile [1] ou ductile [2].

Pour certains métaux, les contraintes d'écoulement plastique, correspondant à un allongement donné, dépendent également du diamètre du grain [3] et vérifient l'équation de Petch [[4], [5]].

Nous avons utilisé deux uraniums, l'un de pureté nucléaire courante [6], l'autre plus pur, d'origine électrolytique et refondu sous vide [7]. Différentes tailles de grain ont été obtenues par écrouissages variés (laminage et traction), et recuits successifs en α. Les grosseurs de grains finales varient de 15 à 220 μ. La vitesse de traction utilisée est de 0,90 %, $10^{-2}\,s^{-1}$.

Les figures 1 et 2 représentent respectivement la variation des contraintes d'écoulement plastique à 1, 2, 3 et 4 % d'allongement en fonction de $d^{-1/2}$, pour les deux uraniums. La pente des différentes droites marque la forte influence de la taille des grains sur la consolidation des polycristaux d'uranium. On peut déduire de ces courbes une relation de la forme

$$\sigma_{(\varepsilon)} = \sigma_{0(\varepsilon)} + k_{(\varepsilon)} d^{-\frac{1}{2}},$$

où $\sigma_{(\varepsilon)}$, $\sigma_{0(\varepsilon)}$ et $k_{(\varepsilon)}$ dépendent du taux de déformation ε [[4], [8]].

$\sigma_{0(\varepsilon)}$ représente en partie la contrainte de friction exercée par les impuretés et par le champ de contraintes des autres dislocations sur une dislocation libre : celle-ci variant proportionnellement à la concentration en impuretés [9], il est normal que sa valeur soit plus élevée pour l'uranium technique que pour l'uranium pur. Elle est, par exemple, de 27 ± 1 kg/mm² pour l'uranium pur et 31 ± 1 kg/mm² pour l'uranium technique pour ε = 1 %.

k_{ε} varie peu avec le taux de déformation et est pratiquement insensible à la pureté. Sa valeur est comprise entre $0,80.10^8$ et $1,20.10^8$ C. G. S. pour des allongements allant de 1 à 4 %. Les résultats ci-dessous permettent la comparaison avec d'autres métaux qui ont été plus spécialement étudiés :

Guivre [3]	$0,19 \;.10^8$ C. G. S.
Fer [4]	$0,43 \;.10^8$ »
Vanadium [5]	$0,102.10^8$ »

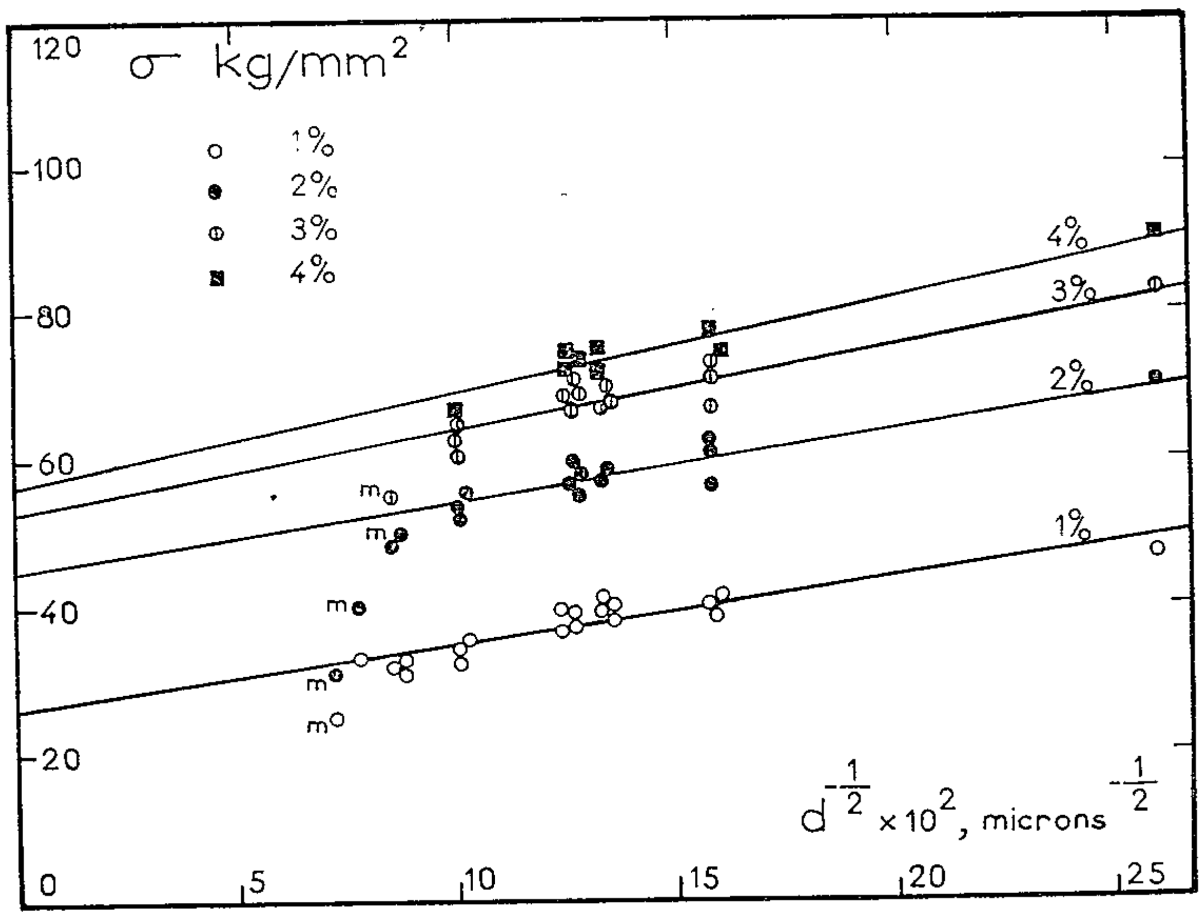


Fig. 1. — Uranium pur.

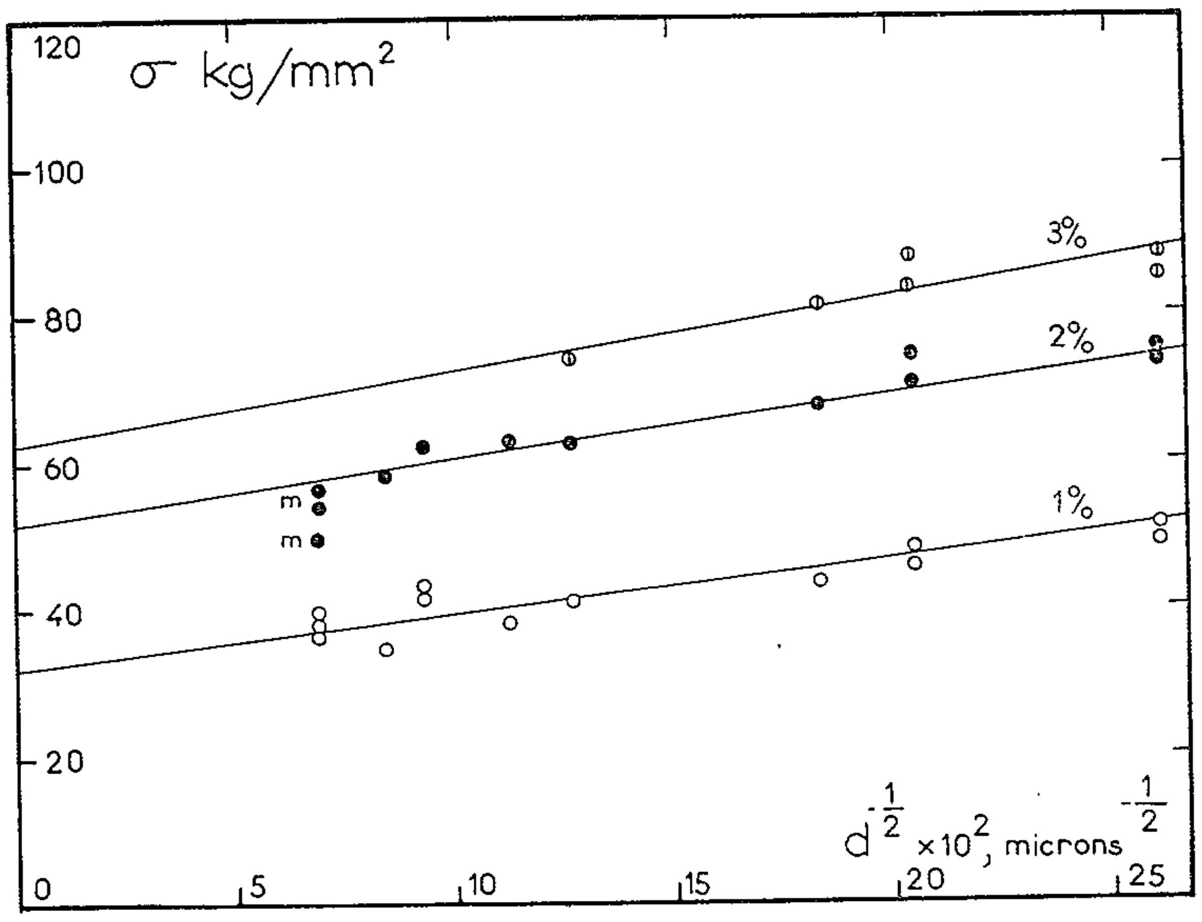


Fig. 2. — Uranium technique.

Fig. 1 et 2. — Variation de la contrainte d'écoulement plastique en fonction de la taille du grain, pour des taux de déformation croissants, à 20°C. A partir de 2 %, des décrochements dus au maclage sur les courbes de traction, sont responsables du non-alignement des points (marqués : m), pour les diamètres de grain les plus grands.

La figure 3 représente la variation des contraintes de rupture à 20, — 130 et — 196°C, en fonction de $d^{-1/2}$. L'échelonnement de ces courbes en fonction de la température est explicable par le fait que les contraintes n'ont pu être corrigées du durcissement provoqué par l'écrouissage (variable avec la température), avant que la rupture ne se produise ([10]).

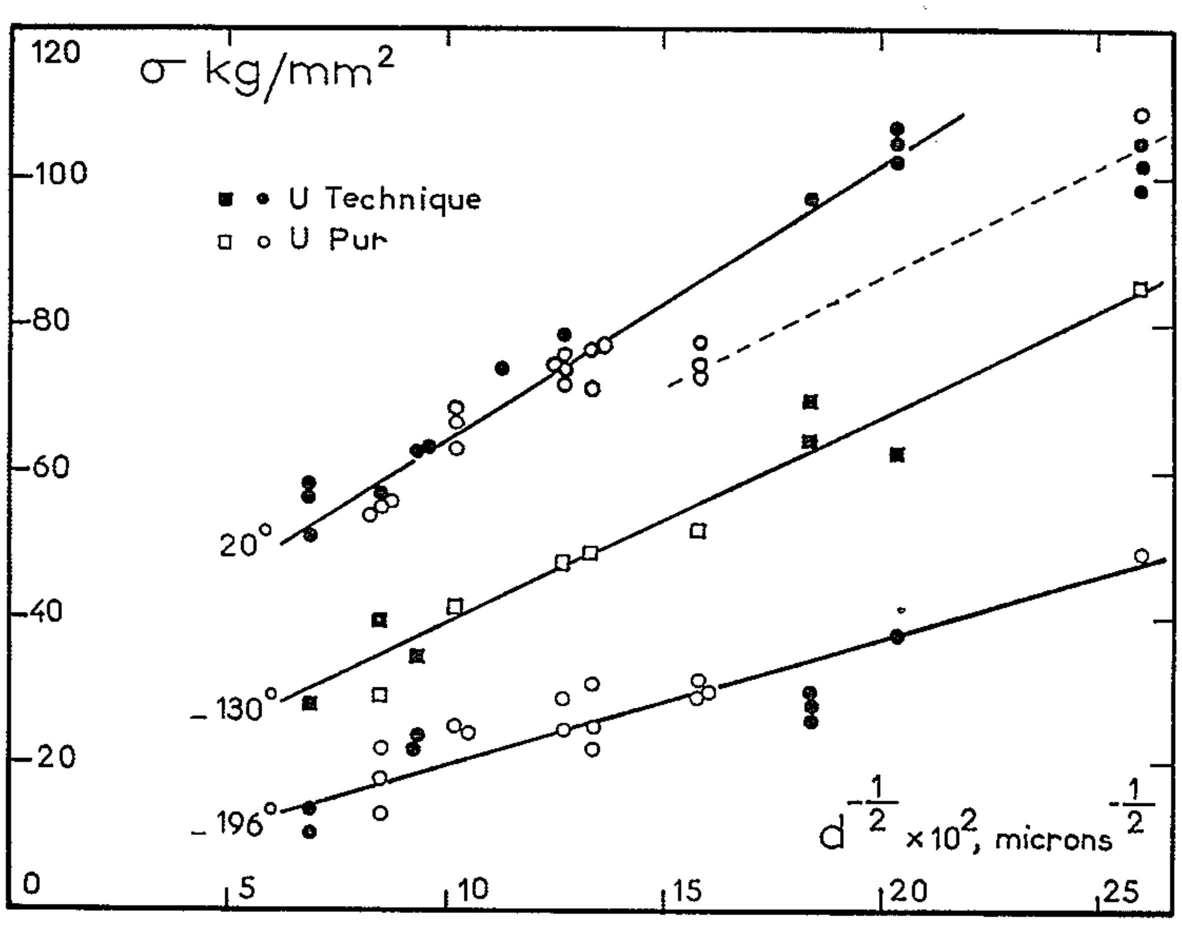


Fig. 3. — Variation de la contrainte de rupture
en fonction de la taille du grain, à 20, — 130 et — 196°C.

Si les contraintes de rupture suivent bien la loi linéaire en $d^{-1/2}$ pour chaque température étudiée, on observe cependant une forte variation de la pente entre 20 et — 196°C. Par contre, la pureté est sans influence sur l'allure des courbes, puisque les points concernant l'uranium pur et l'uranium technique s'alignent sur les mêmes droites. Ces résultats peuvent

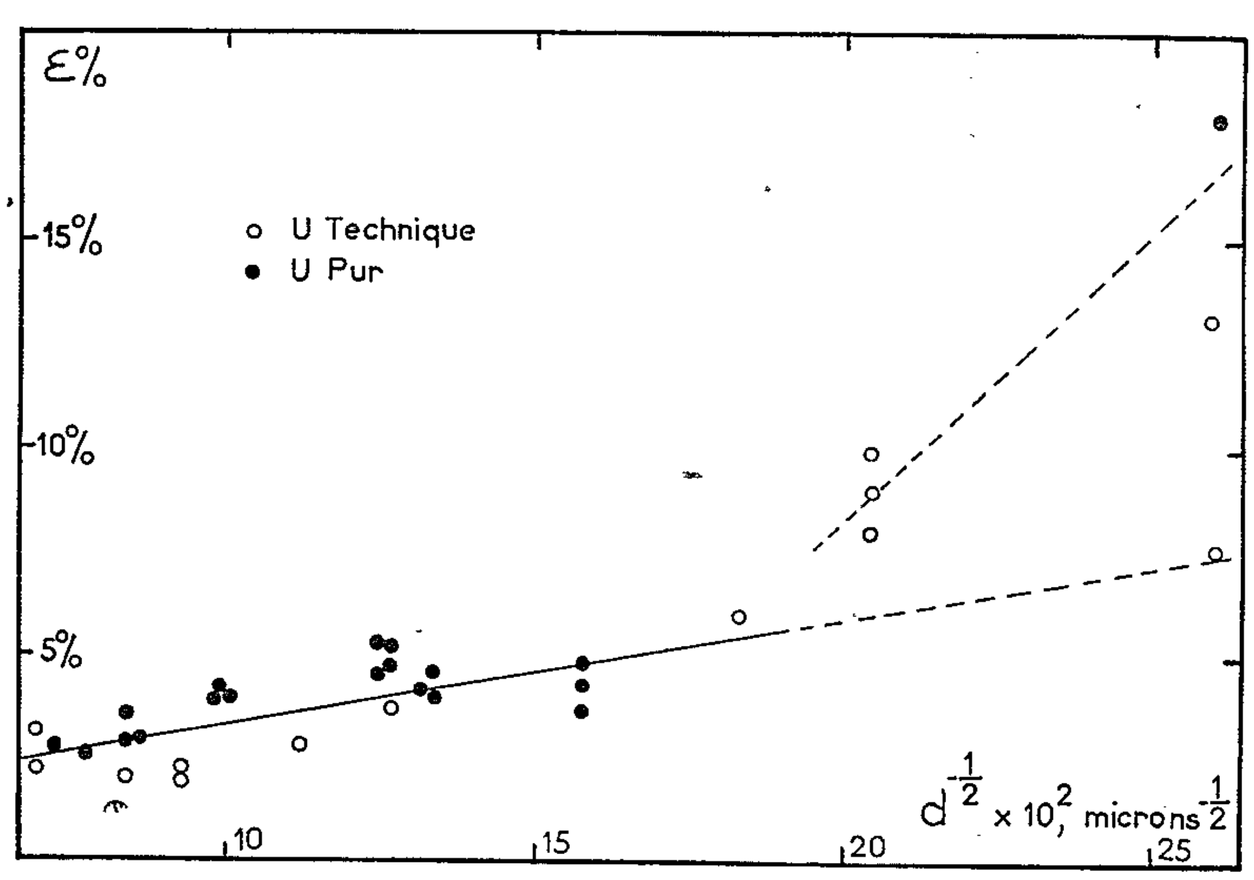


Fig. 4. — Influence de la taille du grain sur l'allongement à la rupture à 20°C.

s'expliquer si les joints de grain ne sont pas « propres » [11], c'est-à-dire s'ils ne constituent pas, en réalité, des barrières absolument indéformables vis-à-vis des contraintes issues des déformations dans chaque grain. Nous avons effectivement observé une fissuration intergranulaire intervenant à partir de 1 à 1,5 % d'allongement à la température ambiante [10] et causant donc probablement une rupture prématurée. Ainsi la cohésion des joints de grain ne résiste pas à l'action conjuguée des contraintes exercées par les empilements de dislocations et des déformations antagonistes qui se produisent dans des grains adjacents; le nombre restreint des systèmes de glissement, actifs à la température ambiante, ne peut remplir les conditions de Taylor [12], pour la déformation d'un agrégat polycristallin.

A — 130 et — 196°C, bien que la rupture soit entièrement transcristalline, il est encore possible que l'origine de la première fissure soit intercristalline.

A 20°C, les points placés sur la courbe en pointillés (tracée arbitrairement en raison du petit nombre des points expérimentaux) signifierait qu'à partir d'un diamètre de grain de l'ordre de 20 μ, nous assistons à la transition ductile-fragile de l'uranium. Ce résultat est confirmé par la figure 4 où nous avons représenté l'allongement à la rupture (à 20°C), en fonction de $d^{-1/2}$.

En conclusion, les contraintes d'écoulement plastique et de rupture de l'uranium polycristallin, varient linéairement en fonction de $d^{-1/2}$, mais en raison de la fragilité intergranulaire, on ne peut attacher une signification trop précise aux constantes de l'équation de Petch.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

[1] N. J. PETCH, *J. Iron Steel Inst.*, 174, 1953, p. 25.

[2] N. J. PETCH, *Phil. Mag.*, 1, 1956, p. 186.

[3] R. P. CARREKER et W. R. HIBBARD, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 654.

[4] H. H. TJERKSTRA, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 259.

[5] T. C. LINDLEY et R. E. SMALLMAN, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 361.

[6] Les teneurs en 10^{-6} des principales impuretés sont Fe, 22; Al, 150; Cr, 20; Cu, 20; Ni, < 4; Si, < 20; K, < 20; Li, < 2; Mg, < 10; Na, < 5; P, ≦ 50; C, 90.

[7] Pour différencier la pureté des deux uraniums, nous donnons ci-dessous, pour chacun d'eux, le rapport des résistances à 293 et 20°K.

U électrolytique : R 293°K/R 20°K = 20;

U technique : R 293°K/R 20°K = 8

(Communication privée, Jacques PASCAL).

[8] H. CONRAD et G. S. SCOELK, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 791.

[9] A. CRACKNELL et N. J. PETCH, *Acta Met.*, 3, 1955, p. 186.

[10] A. LEMOGNE, J. MORIN et P. LACOMBE, *Comportement plastique de l'uranium polycristallin entre* 20 *et* — 196°C *et influence du préécrouissage à* 20°C *sur la déformation à* — 196°C (sous presse).

[11] J. J. GILMAN, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 665.

[12] G. I. TAYLOR, *J. Inst. Metals*, 62, 1938, p. 307.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* Na_2SO_4-HCl_{gaz}. Note (*) de MM. **Pierre Silber** et **Christian Avinens**, présentée par M. Georges Champetier.

Des traces de vapeur d'eau facilitent la réaction entre le gaz chlorhydrique et le sulfate neutre de sodium et favorisent la cristallisation des produits de réaction. Lorsque ces produits sont bien cristallisés, deux équilibres univariants sont caractérisés par tensiométrie, impliquant chacun quatre phases : le gaz HCl, le chlorure NaCl et deux sulfates, Na_2SO_4 et $HNa_3(SO_4)_2$ ou bien $HNa_3(SO_4)_2$ et $HNaSO_4$.

Le sulfate neutre de sodium fixe du gaz chlorhydrique, vers 30°C, en donnant une masse solide de composition globale correspondant à la formule Na_2SO_4, HCl. L'étude pondérale de cette réaction — variation du rapport molaire $m = HCl/Na_2SO_4$ en fonction du temps — a révélé que la fixation se fait en deux temps, avec ralentissement lorsque la composition globale correspond à Na_2SO_4, 1/2 HCl ([1]). Les trois séries d'expériences suivantes montrent que cette réaction est sensible à la vapeur d'eau intervenant dans l'enceinte réactionnelle comme humidité résiduelle.

1° Le gaz chlorhydrique séché sur anhydride phosphorique réagit 10 fois moins vite, en moyenne, avec le sulfate neutre que le gaz séché sur chlorure de calcium. Or, on admet qu'en vase clos et à 20°C, le chlorure de calcium laisse subsister une humidité résiduelle de l'ordre de 2.10^{-1} mg par litre d'enceinte, contre 2.10^{-5} mg/l pour l'anhydride phosphorique ([2]). Une enceinte séchée au chlorure de calcium peut donc être considérée comme relativement peu sèche.

2° L'analyse radiocristallographique n'est efficace qu'avec les produits de réaction préparés à l'aide de gaz chlorhydrique relativement mal séché (chlorure de calcium). Avec du gaz « plus sec » (anhydride phosphorique), l'état de cristallisation des produits de réaction est très médiocre. Ces derniers peuvent même apparaître complètement amorphes aux rayons X. C'est systématiquement le cas lorsqu'ils admettent un rapport molaire m égal ou supérieur à 1/2. L'état de cristallisation des produits de réaction dépend donc degré d'assèchement du milieu réactionnel.

3° Si l'on conserve des échantillons de rapport molaire $m = 1$ et d'aspect amorphe à l'abri de l'humidité, on ne constate aucune amélioration de leurs diagrammes Debye-Scherrer. Par contre, si on les expose à l'humidité atmosphérique, la cristallisation s'y amorce et s'y développe. Après quelques heures, ces échantillons apparaissent bien cristallisés; ils renferment alors les deux phases $HNaSO_4$ et NaCl.

En opérant de même avec des échantillons de rapport $m = 1/2$, on y identifie finalement les deux phases $HNa_3(SO_4)_2$ et NaCl.

Cette évolution s'effectue sans variation de poids des échantillons et sans modification de leur composition centésimale. L'humidité n'intervient donc pour favoriser la cristallisation.

Lorsque les produits de la réaction entre le sulfate neutre et le gaz chlorhydrique sont bien cristallisés, l'ensemble de nos résultats — étude

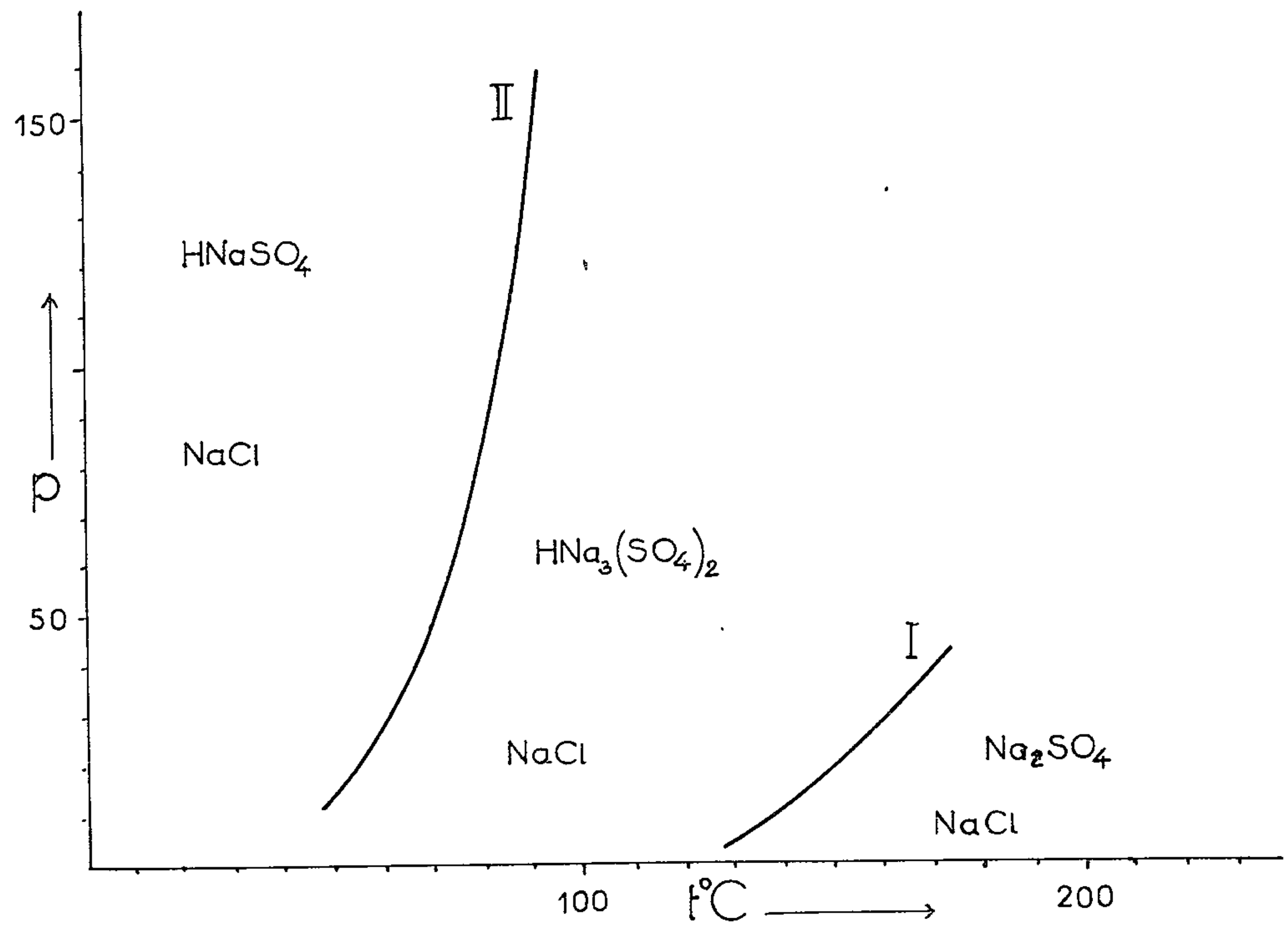


Fig. 1. — Domaines thermiques de stabilité des mélanges de chlorure avec l'un des trois sulfates $HNaSO_4$, $HNa_3(SO_4)_2$ ou Na_2SO_4 en atmosphère chlorhydrique (p_{HCl} en millimètres de mercure).

pondérale, radiocristallographie, tensiométrie — peut se représenter par les relations suivantes :

(I) pour $0 \leq m \leq 1/2$,

$$\underbrace{2\,Na_2SO_4}_{m=0} + (HCl)_{gaz} \rightleftharpoons \underbrace{HNa_3(SO_4)_2 + NaCl}_{m=\frac{1}{2}} + (\Delta H_I),$$

avec

$$\log p_{HCl} = 11,38 - 4,28 \cdot \frac{10^3}{T} \quad \text{entre 120 et 170°C},$$

et

$$(\Delta H_I)_{393}^{443} = -19,6 \text{ kcal}.$$

(II) pour $1/2 \leq m \leq 1$,

$$\underbrace{HNa_3(SO_4)_2 + NaCl}_{m=\frac{1}{2}} + (HCl)_{gaz} \rightleftharpoons \underbrace{2\,HNaSO_4 + 2\,NaCl}_{m=1} + (\Delta H_{II}).$$

avec

$$\log p_{\mathrm{HCl}} = 10,4 - 3 \cdot \frac{10^3}{T} \quad \text{entre 40 et 90°C,}$$

et

$$(\Delta H_{\mathrm{II}})_{313}^{363} = 13,7\,\mathrm{kcal}.$$

Deux équilibres univariants sont caractérisés ainsi, le premier entre 120 et 170°C, le second entre 40 et 90°C. Les courbes de la figure 1 les représentent et délimitent les domaines de température et de pression de gaz chlorhydrique dans lesquels les mélanges de chlorure avec l'un des trois sulfates $HNaSO_4$, $HNa_3(SO_4)_2$ ou Na_2SO_4 sont inertes.

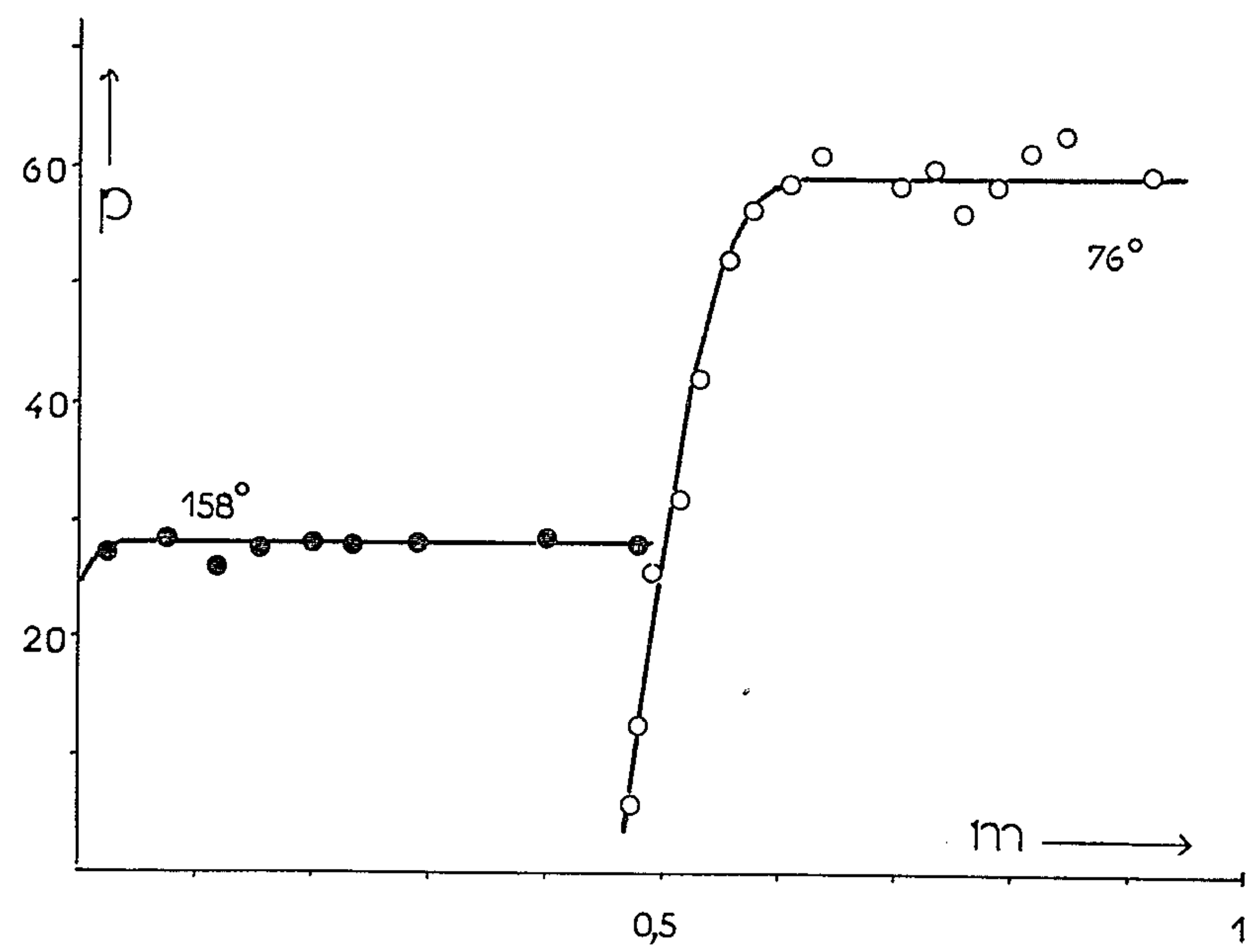


Fig. 2. — Isothermes tension-composition. Tension p_{HCl}, en millimètres de mercure, en fonction de la composition de la fraction condensée du système exprimée à l'aide du rapport molaire *m*.

En fait, les tensions de gaz chlorhydrique s'établissent avec lenteur, surtout dans le cas de l'équilibre (II) où des irrégularités s'observent. Les isothermes tension-composition, dont la figure 2 donne deux exemples, illustrent bien ces irrégularités.

L'échantillon mis en œuvre à 76°C, de rapport $m = 1$, est un mélange équimoléculaire de sulfate $HNaSO_4$ et de chlorure NaCl. On voit que les tensions de gaz se dispersent autour d'une valeur moyenne pour m compris entre 1 et 0,6. Lorsque m décroît de 0,6 à 0,45, on note une chute brutale de la tension qui s'annule. Ce n'est qu'à une température plus élevée, au-dessus de 120°C, que le système developpe à nouveau une pression de gaz chlorhydrique.

Le produit mis en œuvre à 158°C est pratiquement un mélange équimoléculaire de sulfate $HNa_3(SO_4)_2$ et de chlorure ClNa : $m = 0,48$.

La tension du système reste fixe jusqu'à ce que le résidu solide ait pris la composition du sulfate neutre de sodium : $m = 0$.

L'allure de l'isotherme 158°C est conforme à la relation (I). Celle de l'isotherme 76°C est moins franche. En principe, un équilibre univariant entre les quatre phases définies de la relation (II) doit se traduire par une chute de tension du gaz pour la valeur fixe 1/2 du rapport m, et par une tension fixe lorsque m varie de 1 à 1/2. La courbe expérimentale s'écarte suffisamment de la courbe idéale pour prêter à discussion. Mais les vérifications auxquelles nous avons procédé permettent de penser que les irrégularités constatées à 76°C, et qui s'estompent à température plus élevée, ainsi que la lenteur avec laquelle les tensions s'établissent, sont imputables en grande partie à la nature du système où deux phases solides doivent réagir mutuellement pour former la phase gazeuse.

Nous avons vérifié tout d'abord la stabilité thermique des deux sulfates acides, puis nous avons déterminé la température à laquelle ils réagissent l'un et l'autre avec le chlorure de sodium. La méthode utilisée est la thermogravimétrie à l'air sec. Les mélanges sont préparés par broyage et tamisage simultané des deux sels. Voici nos conclusions.

1° Le sulfate acide $HNa_3(SO_4)_2$ est remarquablement stable, thermiquement, jusque vers 250°C, contre 180°C pour $HNaSO_4$.

2° Le chlorure réagit avec $HNaSO_4$ dès 30°C, avec $HNa_3(SO_4)$ vers 115°C, donc à des températures bien inférieures à celles de décomposition thermique respective des deux sulfates acides.

3° Ces réactions entre solides sont très lentes. Elles sont totales et conformes aux relations (I) et (II) prises de droite à gauche, sauf si la montée de température est trop rapide, ou si le degré d'homogénéité du mélange salin mis en œuvre laisse à désirer.

En résumé, les résultats enregistrés par thermopesée du mélange $HNaSO_4 + NaCl$ confirment ceux de l'étude tensiométrique schématisés par la figure 1. Lorsque les phases solides du système Na_2SO_4-HCl_{aq} sont cristallisées, c'est le mélange $SO_4HNa + ClNa$ qui constitue l'ensemble stable en atmosphère chlorhydrique à 20°C. Chauffé à l'air libre, un mélange équimoléculaire de ces deux sels réagit en deux temps avec dégagement de gaz chlorhydrique. Dans un premier temps, du chlorure est consommé pour former le sulfate acide $HNa_3(SO_4)$. Ensuite, ce dernier réagit à son tour avec le chlorure pour donner du sulfate neutre.

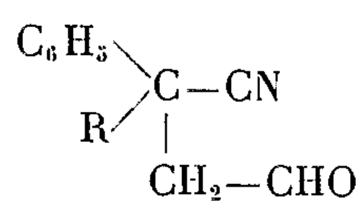
(*) Séance du 13 novembre 1963.
(1) SILBER et AVINENS, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1341.
(2) BRAUER, *Handb. anorg. präp. Chem.*, Enke Verlag, Stuttgart, 1954, p. 72.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, 8, rue de l'École Normale, Montpellier.*)

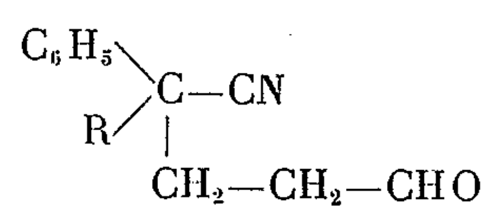
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation de quelques nitriles-aldéhydes succiniques et glutariques α, α-disubstitués, avec la morpholine et certains composés à méthylène actif.* Note (*) de M. **Guy Poulain**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation de quelques nitriles-aldéhydes succiniques et glutariques α, α-disubstitués, avec la morpholine, le cyanacétate d'éthyle, le malonate d'éthyle et l'acide malonique, nous ont conduit à des composés nouveaux, notamment à quelques nitriles-acides éthyléniques du type adipique ou pimélique. Certaines réactions inattendues ont été, en outre, constatées avec la morpholine et le cyanacétate d'éthyle.

Dans des Notes précédentes [(1), (2), (3)] nous avons indiqué les méthodes permettant d'obtenir les nitriles-aldéhydes succiniques (I) et glutariques (II) α, α-disubstitués, répondant aux formules ci-dessous :



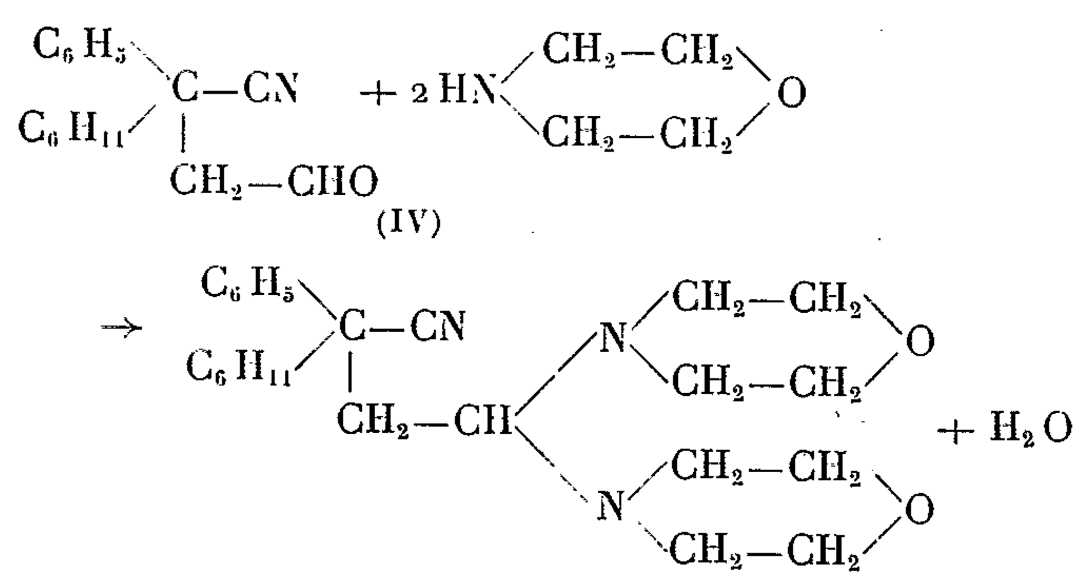
(I)



(II)

La présente Note résume les résultats obtenus lors de l'étude de la condensation de quelques nitriles-aldéhydes (I) et (II), avec la morpholine, ou avec certains composés à méthylène actif, tel que le cyanacétate d'éthyle, le malonate d'éthyle et l'acide malonique.

A. *Avec la morpholine*, la condensation du nitrile-aldéhyde α-phényl α-cyclohexylsuccinique [(I) avec $R = C_6H_{11}$ ou (IV)] nous a conduit, comme on pouvait s'y attendre d'après des travaux antérieurs (4), au dérivé gem-dimorpholiné correspondant (III) :

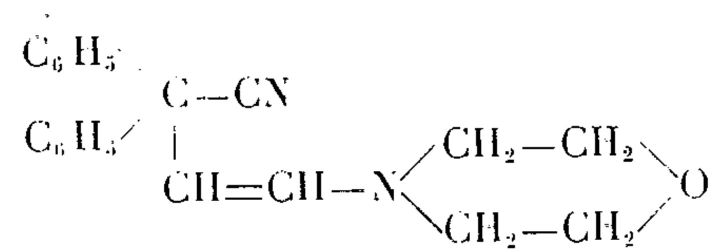


(IV) ... (III)

Ce composé (III), $C_{24}H_{35}N_3O_2$, fondant à 160°, redonne très aisément par hydrolyse, en milieu aqueux acide, le nitrile-aldéhyde (IV) de départ, facilement caractérisable par sa semicarbazone (1).

Toujours en série succinique, dans le cas où $R = C_6H_5$, nous avons bien obtenu un dérivé cristallisé, $C_{20}H_{20}N_2O$, fondant à 141-142°, qui par hydrolyse à l'aide deHCl dilué, en milieu hydroalcoolique à 50-60°, redonne bien le nitrile-aldéhyde de départ. Comme on le voit, ce composé ne répond pas à la formule brute $C_{24}H_{29}N_3O_2$ normalement attendue, mais à celle d'un composé qui, pour sa formation, ne fait entrer en jeu qu'une molécule de morpholine pour une molécule de nitrile-aldéhyde.

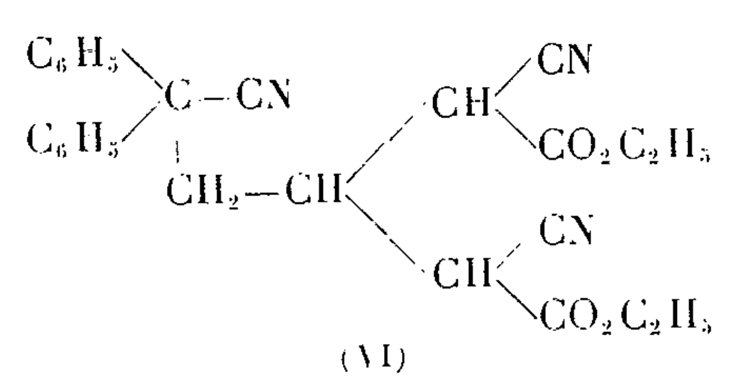
Il faut donc admettre que, dans ce cas, la fonction aldéhyde a réagi sous sa forme énolique, donnant ainsi au composé obtenu la formule supposée (V) :



(V)

Nous avons noté cette même particularité dans le cas où $R = C_6H_5$ (série glutarique) et $R = CH_3$ (série succinique) sans que nous ayons pu toutefois isoler les dérivés correspondants à l'état pur.

B. *Avec le cyanacétate d'éthyle*, nous ne mentionnerons que la condensation avec le nitrile-aldéhyde α, α-diphénylsuccinique, qui nous a conduit à un dérivé cristallisé (d'autres réactions de ce type réalisées avec d'autres valeurs de R, aussi bien en série succinique que glutarique, ne nous ayant donné que des dérivés huileux se décomposant à la distillation). Dans le cas étudié, la condensation réalisée en présence de pipéridine ne nous a pas fourni le dérivé éthylénique attendu, mais le γ, γ-di-(cyanoéthanoate d'éthyle) α, α-diphénylbutyronitrile, $C_{26}H_{23}N_3O_4$, qui cristallise en fines aiguilles blanches de F 124° :

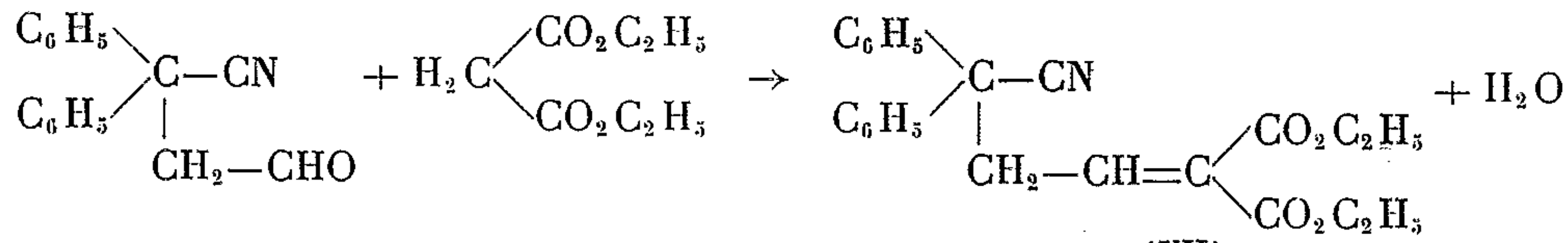


(VI)

C. *Réaction avec le malonate d'éthyle.* — Nous avions envisagé cette réaction dans le but d'obtenir le diester éthylénique permettant ensuite de passer à l'acide α-éthylénique correspondant. Cette méthode s'est montrée par la suite moins avantageuse que celle consistant à condenser directement l'acide malonique sur les nitriles-aldéhydes en question.

A titre d'exemple nous ne citerons que la condensation du malonate d'éthyle sur le nitrile-aldéhyde α, α-diphénylsuccinique. Celle-ci est

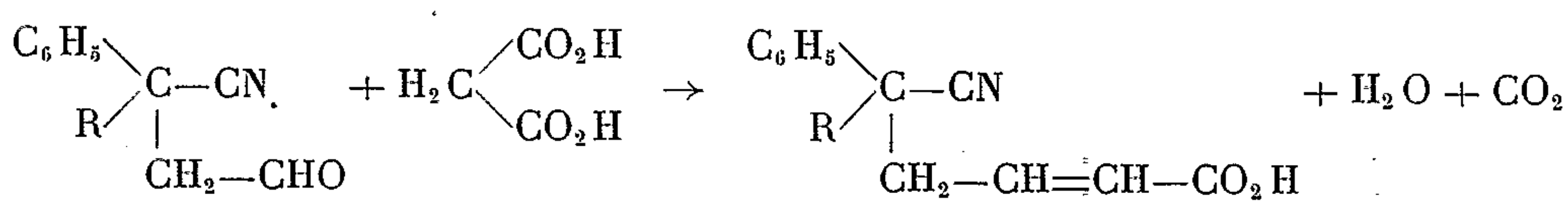
effectuée selon la méthode de Allen et Spangler ([5]) et permet d'isoler le diphényl-2.2 bis-(éthoxycarbonyl)-5.5 pentène-4.5 nitrile (VII), $C_{23}H_{23}NO_4$, $É_1$ 220-224°.



(VII)

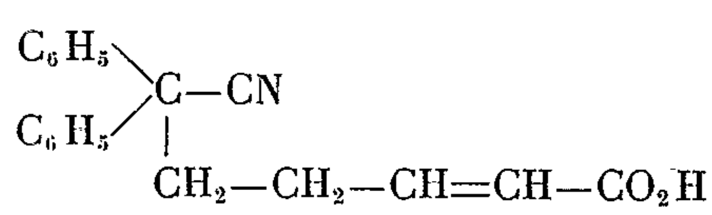
L'hydrolyse de ce dernier par HCl concentré en milieu hydroacétique, à l'ébullition à reflux pendant 6 h, conduit avec des rendements de l'ordre de 30 à 40 % au monoacide-nitrile-éthylénique du type [(VIII) pour lequel $R = C_6H_5$] dont il est question ci-dessous.

D. *Condensation avec l'acide malonique.* — L'obtention des acides-nitriles α-éthyléniques du type adipique (VIII) est beaucoup plus avantageuse par cette méthode :



(VIII)

La condensation est effectuée dans la pyridine en présence de pipéridine. Cette réaction a de même été réalisée à partir du nitrile-aldéhyde α, α-diphénylglutarique, et nous a conduit au composé du type pimélique (IX) :



(IX)

Les acides α-éthyléniques (VIII) et (IX) ainsi obtenus présentent les points de fusion suivants :

Formule (VIII) : pour $R = C_6H_{11}$, $C_{18}H_{21}NO_2$, F 170-171°; pour $R = C_6H_5$, $C_{18}H_{15}NO_2$, F 164 et 190°. (Il semble qu'on soit là en présence de deux isomères.)

Formule (IX) : $C_{19}H_{17}NO_2$, F 124-125°.

Notons que ces trois composés ont pu être réduits catalytiquement par l'hydrogène en présence de noir de platine d'Adams.

Cette réduction nous a conduit aux acides-nitriles saturés correspondants, isolés antérieurement par F. Salmon-Legagneur [([6]), ([7])] (à l'aide d'une autre méthode), exception faite pour le cas où $R = C_6H_{11}$ (en série adipique); l'acide-nitrile en question, non encore connu, $C_{18}H_{23}NO_2$, fond à 124-125°.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

([1]) F. SALMON-LEGAGNEUR et G. POULAIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 702.
([2]) G. POULAIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2632.
([3]) G. POULAIN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 703.
([4]) M. KERFANTO, *Thèse Doctorat ès sciences*, Rennes, novembre 1962.
([5]) C. F. H. ALLEN et F. W. SPANGLER, *Organic Syntheses*, 25, 1945, p. 42.
([6]) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 929.
([7]) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1263.

(Laboratoire de Chimie I de la Faculté des Sciences et de l'E.N.S.C.R., quai Dujardin, Rennes.)

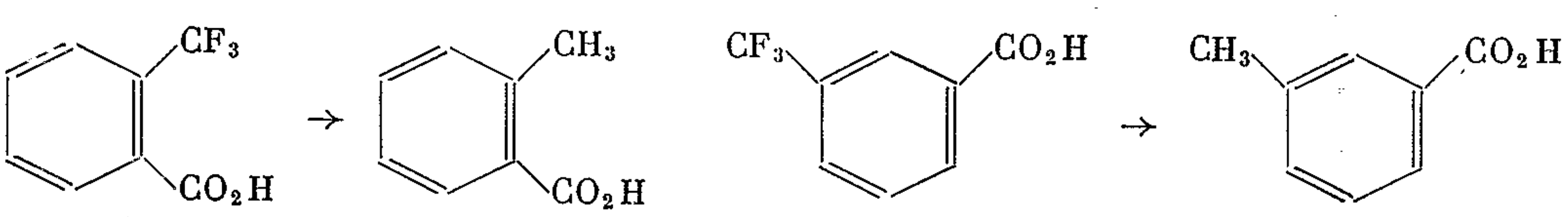
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction des groupements trifluorométhyle en groupements méthyle sous l'action des alliages de Raney.* Note (*) de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï**, **Nguyen D. Xuong** et **Nguyen V. Bac**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les alliages de nickel et de cobalt Raney, utilisés en milieu alcalin, sont capables de défluorer totalement les acides *o*- et *m*-trifluorométhylbenzoïques, les convertissant en acides *o*- et *m*-toluiques, cette réaction étant générale. Cette méthode de réduction s'avère ainsi être beaucoup plus énergique que les techniques catalytiques habituelles.

Dans une Communication antérieure ([1]), nous avons montré que les alliages de nickel et de cobalt Raney, utilisés en milieu alcalin, constituent des agents puissants de déshalogénation vis-à-vis d'un très grand nombre de molécules organiques, tant en série aliphatique qu'en série aromatique; par exemple, l'acide trichloracétique est réduit en acide acétique, l'acide tétrachlorophtalique en acide phtalique, et le pentachlorophénol, en phénol. Cette méthode permet notamment d'enlever les atomes de fluor nucléaires, par exemple chez les acides fluorobenzoïques.

Il nous restait à rechercher si cette méthode de déshalogénation permettrait de réduire les radicaux trifluorométhyle nucléaires, alors qu'il est bien connu que ces radicaux résistent aux techniques habituelles d'hydrogénation catalytique.

Comme substances de départ, nous avions choisi deux composés faciles à préparer : l'*acide o-trifluorométhylbenzoïque* (I) et l'*acide m-trifluorométhylbenzoïque* (III) ([2]), que nous avons synthétisés à partir des *o*- et



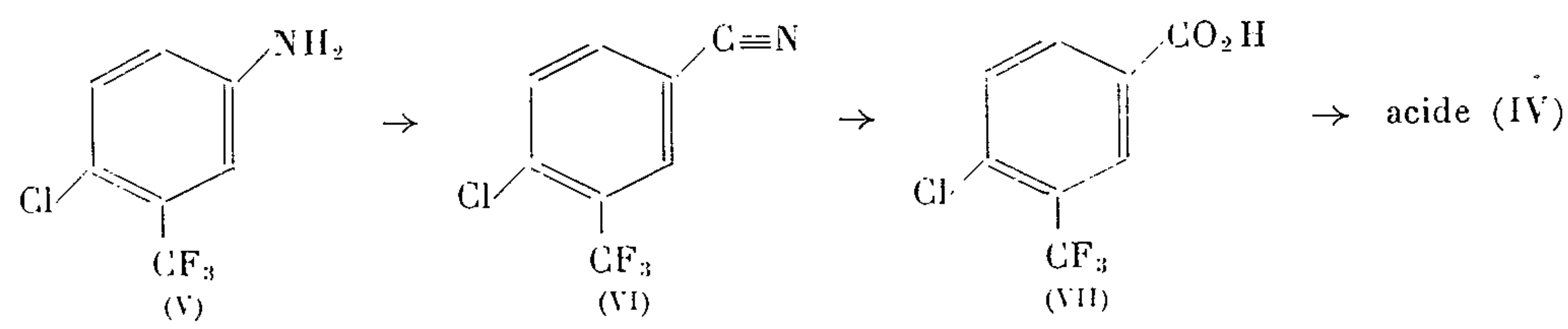
(I) (II) (III) (IV)

m-trifluorométhylanilines au moyen de techniques classiques (diazotation de ces amines, réaction de Sandmeyer des sels de diazonium obtenus avec le cyanure cuivreux, puis hydrolyse des *o*- et *m*-trifluorométhylbenzonitriles au moyen de l'acide sulfurique : on chauffe au reflux pendant 5 h un mélange de 17 g de nitrile, 27 ml d'acide acétique, 27 ml d'acide sulfurique concentré et 27 ml d'eau).

La réduction des acides (I) et (III) s'opère de la façon suivante : à une solution de 6 g de l'acide dans 250 ml d'eau contenant 60 g de soude caustique, et maintenue à la température du bain-marie bouillant, on ajoute par petites portions et sous vive agitation, 70 g d'alliage de nickel Raney (ou de cobalt Raney). Après addition, on continue à agiter à chaud pendant 3 h, essore le précipité de nickel, le lave à l'eau, refroidit la phase

aqueuse à 0°, et l'acidifie avec de l'acide chlorhydrique; le produit de la réaction est extrait à l'éther, la couche éthérée est lavée à l'eau, séchée sur Na_2SO_4, le solvant est chassé, et le résidu purifié par distillation puis cristallisation dans le benzène ou le cyclohexane. A partir de l'acide (I), nous avons obtenu ainsi, avec 70 % de rendement, de l'*acide o-toluique* (II), cristallisant du benzène en fines aiguilles incolores, F 104°; l'*amide o-toluique* correspondant fond à 139°, également en accord avec la littérature. A titre de comparaison, nous avons préparé l'*o-trifluorométhylbenzamide*, prismes incolores, F 161° (du benzène) ($C_8H_6ONF_3$, calculé %, C 50,8; H 3,2; trouvé %, C 50,5 et H 3,5), en faisant agir le *chlorure* d'*o-trifluorométhylbenzoyle* sur l'ammoniaque concentrée, ce chlorure d'acide étant une huile incolore, É 185-186° ($C_8H_4OF_3Cl$, calculé %, C 46,0; H 1,9; trouvé %, C 46,2 et H 2,1). De façon analogue, l'acide (III) nous a donné, avec 70 % de rendement, de l'*acide m-toluique*, F 111°, caractérisé également par son *amide*, F 93°. Le *chlorure* de *m-trifluorométhylbenzoyle* est une huile incolore, $É_{21}$ 85°, et fournit une *amide* cristallisant du benzène en paillettes nacrées, incolores, F 123° ($C_8H_6ONF_3$, calculé %, C 50,8; H 3,2; trouvé %, C 51,1 et H 3,3).

Il était intéressant de se demander si cette défluoration des radicaux $—CF_3$ est une réaction générale. Nous avons ainsi été amenés à préparer, puis à réduire, l'acide chloro-4 trifluorométhyl-3 benzoïque (VII);



cet acide a été obtenu par hydrolyse sulfurique du chloro-4 trifluorométhyl-3 benzonitrile (VI), ce dernier étant préparé (avec 30 % de rendement) par diazotation, puis réaction de Sandmeyer, à partir de la chloro-4 trifluorométhyl-3 aniline (V). Comme on pouvait s'y attendre, l'acide (VII) est totalement déshalogéné sous l'action de l'alliage de nickel Raney, et nous a fourni de l'acide *m*-toluique, F 111° (amide F 93°).

Les constantes de l'acide (VII) et de ses dérivés sont les suivantes : *acide* (*VII*) : aiguilles brillantes, incolores (du benzène), F 164° ($C_8H_4O_2F_3Cl$, calculé %, C 42,8; H 1,9; trouvé %, C 42,6 et H 2,2); *nitrile* (*VI*) : solide incolore, $É_{20}$ 120-125°, fondant à la température du laboratoire; *chlorure de chloro-4 trifluorométhyl-3 benzoyle :* huile incolore, $É_{19}$ 107-108° ($C_8H_3OF_3Cl_2$, calculé %, C 39,5; H 1,2; trouvé %, C 39,2 et H 1,4).

Ainsi, il est démontré que l'action déshalogénante des alliages de nickel et de cobalt Raney utilisés en milieu alcalin, est assez puissante pour transformer les groupements trifluorométhyle situés sur des noyaux aromatiques en groupements méthyle; si le noyau en question porte également d'autres

substituants halogénés, ceux-ci sont enlevés, eux aussi. En utilisant, dans ces réactions de déshalogénation, de l'eau lourde ou de l'eau tritiée à la place de l'eau ordinaire, et du méthylate de sodium à la place de la soude, on obtient sans difficultés des molécules renfermant des groupements $—CD_3$ ou $—CT_3$, alors que, jusqu'à présent, aucune méthode ne permettait de réaliser commodément de telles substitutions isotopiques sélectives (3), portant sur les trois atomes d'hydrogène d'un radical méthyle nucléaire.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) N. P. Buu-Hoï, N. D. Xuong et N. V. Bac, *Bull. Soc. Chim.*, 1963 (sous presse); Communication au 19e *Congrès international de Chimie pure et appliquée* (Londres, 1963), Abstracts, vol. A, p. 241.

(2) *Cf.* J. D. Roberts et D. Y. Curtin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1658.

(3) *Cf.* N. P. Buu-Hoï, N. D. Xuong et N. V. Bac, Communication à la *Conférence sur les méthodes de préparation et de conservation des molécules marquées* (Euratom, 13-16 novembre 1963 à Bruxelles).

(*Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S. Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Les isomères de la cobalt III trinitrotriammine.* Note (*) de Mlle **Marcelle Le Postollec** et M. **Jean-Paul Mathieu**, présentée par M. Marcel Delépine.

La théorie des valences dirigées laisse prévoir deux isomères pour la cobalt III trinitrotriammine Co $(NO_2)_3(NH_3)_3$: la forme 1.2.3 ou cis-cis, de symétrie maximale C_{3v}, si l'on admet une orientation isotrope des groupes NO_2 et NH_3 autour des liaisons Co—N; la forme 1.2.4 ou cis-trans, dont la symétrie maximale est C_{2v}, dans la même hypothèse. Ce cas d'isomérie ne semble cependant pas avoir éveillé l'intérêt des fondateurs de la stéréochimie des composés de coordination (1).

La diffraction des rayons X (2) montre que le complexe préparé par Jörgensen est l'isomère 1.2.4. Admettant ce résultat, nous nous sommes proposé d'obtenir l'isomère 1.2.3 par la série suivante de réactions :

1° transformation de

$$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]\text{-}1.2.4 \quad \text{en} \quad [CoCl_2(H_2O)(NH_3)_3]Cl \quad (3).$$

L'analyse aux rayons X (4) montre que dans ce chlorure « dichro », les deux atomes Cl du cation sont en trans;

2° transformation du chlorure en sulfate acide, puis hydratation en $[CoCl(H_2O)_2(NH_3)_3]SO_4$ (5). Les solutions de ce dernier composé donnent des cristaux gris bleu dès qu'elles viennent d'être préparées et des cristaux violets après quelque temps. Werner a supposé que ces deux formes étaient des isomères stériques;

3° transformation de

$$[CoCl(H_2O)_2(NH_3)_3]SO_4 \quad \text{en} \quad [CoCl_2(H_2O)(NH_3)_3]Cl \quad (5).$$

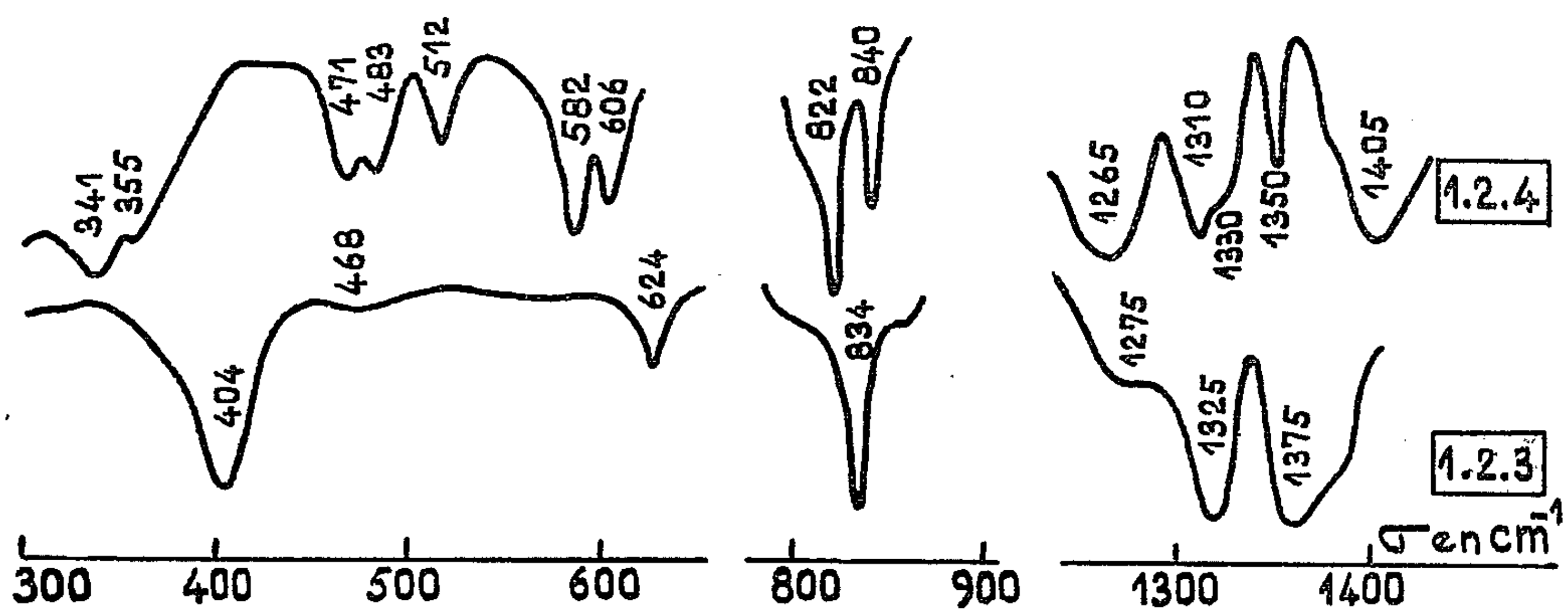
La forme violette redonne le chlorure dichro, la forme gris bleu un chlorure gris que Werner regardait comme stéréoisomère du chlorure dichro;

4° transformation en $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$ des deux chlorures précédents, par action de NO_2Na. Si les hypothèses d'isoméries sont exactes, on doit retrouver la trinitrotriammine-1.2.4 dérivée du sel dichro, d'après la structure que les rayons X attribuent à ce dernier et à obtenir l'isomère 1.2.3 en partant du chlorure gris.

On obtient en effet deux trinitrotriammines différentes par cette méthode; mais il faut avoir soin de conduire comme il suit la dernière réaction : on mélange intimement au mortier 1 g de chlorure dichloroaquotriammine avec la quantité nécessaire de $NaNO_2$; puis on ajoute 1 ml de solution

normale d'acide acétique et l'on broie à froid le mélange jusqu'à ce qu'il ait pris une couleur orangée. On essore les microcristaux jaunes insolubles. Dans ces conditions, le sel dichro fournit le composé $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$-1.2.4 dont le spectre de transmission infrarouge, déjà connu [(6), (7)], est reproduit sur la figure. Les cristaux dérivés du sel gris donnent un spectre différent et plus simple, que montre la figure. Si on les dissout dans l'acide acétique normal, à chaud ou à froid, on obtient, par refroidissement ou évaporation, des cristaux dont le spectre est celui de la trinitrotriammine-1.2.4.

En cherchant à obtenir les deux trinitrotriammines, Majumdar et ses collaborateurs (8) ont décrit des spectres beaucoup plus riches en bandes que ceux obtenus ici. Nous avons reproduit les préparations qu'ils indiquent.



La méthode de Duval (9) fournit un mélange dont la cristallisation fractionnée donne pour produit le moins soluble la trinitrotriammine-1.2.4. En ce qui concerne la préparation de Jörgensen, le mode opératoire qu'il indique a varié, la quantité d'ammoniaque utilisée allant de 50 ml (9) à 200 ml (10). C'est cette dernière recette qu'a utilisée Majumdar et nous avons bien retrouvé le spectre indiqué par lui en opérant de la même façon. Mais ici encore, la réaction donne un mélange de $[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$, de $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]^+$ trans et d'un peu de trinitrotriammine-1.2.4, qu'on isole facilement grâce à sa faible solubilité. La proportion d'ammoniaque indiquée en (10) est beaucoup trop élevée et le meilleur rendement en trinitrotriammine s'obtient par le procédé décrit en (9).

En conclusion, nous pensons avoir obtenu la cobalt III trinitrotriammine-1.2.3 par une série de réactions normales, que permet de prévoir la structure du chlorure dichro. Elle est moins stable que son isomère 1.2.4, en lequel elle se transforme par chauffage en solution. Le spectre de vibration de la forme 1.2.3 est plus simple que celui de la forme 1.2.4, ce qui s'accorde avec sa symétrie plus élevée. Les spectres obtenus par Majumdar (8) se rapportent à des mélanges.

(*) Séance du 4 novembre 1963.
(1) GMELIN, *Die Ammine des Kobalts*, Berlin, 1930.
(2) Y. TANITO, Y. SAITO et H. KUROYA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 25, 1952, p. 188.
(3) J. MEYER, G. DIRSKA et F. CLEMENS, *Z. anorg. allgem., Chem.*, 139, 1924, p. 357.
(4) Y. TANITO, Y. SAITO et H. KUROYA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 25, 1952, p. 328.
(5) A. WERNER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 15, 1897, p. 156.
(6) K. NAKAMOTO, J. FUJITA et M. MURATA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4817.
(7) M. LE POSTOLLEC, J. P. MATHIEU et H. POULET, *J. Chim. Phys.*, (sous presse).
(8) A. MAJUMDAR, C. DUVAL et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 302.
(9) S. M. JÖRGENSEN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 7, 1894, p. 302.
(10) S. M. JÖRGENSEN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 17, 1898, p. 495.

(Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne, Paris.)

GÉOLOGIE. — *Mesures d'âge absolu de minéraux et de roches du Hoggar (Sahara central).* Note (*) de MM. **Claude Lay** et Mme **Dolly Ledent**, présentée par M. Jean Wyart.

Le socle cristallin du Hoggar est essentiellement composé de deux ensembles de formations séparés par une discordance majeure qui correspondrait à la succession de deux cycles orogéniques antécambriens [C. Kilian (1) et M. Lelubre (2)] : le Suggarien (plus ancien) et le Pharusien. Sur ce substratum pénéplané, repose en discordance la couverture sédimentaire des Tassilis dont le terme inférieur est attribué au Cambro-Ordovicien (3).

Méthodes utilisées. — Les mesures de concentration ont été faites par dilution isotopique. Les techniques utilisées sont similaires à celles décrites par L. T. Aldrich et coll. (4) pour le rubidium et le strontium et par G. R. Tilton et coll. (5) pour le plomb et l'uranium. Les mesures de composition isotopique ont été faites sur un spectromètre de masse (type Nier de 32,7 cm de rayon de courbure). Les constantes utilisées sont : $^{87}Rb = 1{,}47.10^{-11}\, a^{-1}$. Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ du strontium commun de correction est 0,712 sauf dans le cas de la roche totale du granite de Tin Touafa où une valeur de $0{,}709 \pm 0{,}004$ (mesurée sur des inclusions d'apatite) a été utilisée. Pour la méthode U/Pb, les constantes sont celles de la Table de L. R. Stieff et coll. (6). La composition isotopique du plomb commun de correction est, pour $[^{204}Pb] = 1$; $[^{206}Pb] = 17{,}96$, $[^{207}Pb] = 15{,}63$; $[^{208}Pb] = 37{,}80$ et correspond à un âge « conventionnel » de 520 millions d'années (M. A.).

Résultats géochronologiques. — Nous pensons que la majorité des âges Rb/Sr (Tableau I) sur biotite (et à un degré moindre sur muscovite) ne représente qu'une limite jeune de l'âge réel de cristallisation des roches étudiées. Ce phénomène de rajeunissement constaté dans de nombreuses régions du globe, a donné lieu à diverses interprétations. Pour P. M. Hurley et coll. (7), l'argon et le strontium diffuseraient hors du réseau de la biotite aussi longtemps que la roche n'est pas remontée dans une zone superficielle à température moins élevée. Pour J. L. Kulp et J. Engels (8), le rajeunissement des âges Rb/Sr sur biotite par rapport aux âges K/A souvent constaté lors d'un métamorphisme régional, peut s'expliquer par échange cationique à la faveur des circulations aqueuses; d'une part, la biotite s'enrichit en rubidium et d'autre part elle perd du strontium radiogénique qui est partiellement remplacé par du strontium commun. L'âge K/A resterait inchangé, la perte de ces deux éléments s'effectuant dans le même rapport. A ce propos, rappelons les mesures faites par P. Eberhardt et coll. (9) sur trois biotites de la région de Silet-Tibehaouine qui montrent un âge Rb/Sr plus jeune d'environ 100 M. A. que les âges K/A correspondants.

TABLEAU I.

Références.	Coordonnées.	Nature de la roche.	1.	2.	3.	4.	Observations.
Fort-Laperrine 3405	5° 11′ 45″–22° 56′ 20″	Granite à B. et M.	S	B	16,0	445 ± 30	Gr. de Torsournine
			S	M	14,0	540 ± 40	
» 3406	5° 10′ 45″–22° 54′ 05″	» à B. et M.	S	B	53,7	545 ± 15	
» 3407	5° 48′ 30″–22° 20′ 45″	» à B.	S	B	40,2	700 ± 35	Gr. d'Anfeg
» 3410	–	Granodiorite	S	B	41,4	635 ± 30	
In Ecker 127	5° 1′ 30″–24° 43′	Schiste à M.	S	M	31,3	570 ± 30	
Tin Begane 167	5° 49′ 30″–21° 58′ 40″	Micasch. inf. à B.	S	B	45,2	555 ± 25	
Aheleheg	–	Granite à B.	P	Z	99,9	495 ± 15	Sommet de l'Aheleheg
Tinnirt 2048	–	» à microcline	P	B	47,1	520 ± 25	Syntectonique
Tin Touafa 1808 (*)	–	» à deux micas	P	B	82,0	525 ± 15	
			P	RT	4,5	510 ± 100	
Elbéma 2023	–	» à B. et M.	P	B	81,7	480 ± 15	« Taourirt »
Issédienne 5667	–	» à B.	P	B	75,2	470 ± 15	
In Rabir 1	–	» à B.	P	B	50,3	510 ± 15	Syntectonique
» 2	–	» à B.	P	B	33,2	620 ± 30	» »
Tim Missaou 1203 (*)	–	Quartzite à M.	P	RT	6,6	505 ± 60	
In Zize 1035 (*)	2° 37′ 30″–23° 30′ 30″	Rhyolite	Post-S	RT	29,5	550 ± 30	
Ouallen 1191	1° 48′ 15″–24° 06′	Granite à B. et M.	P	B	35,9	745 ± 35	Gr. migmatitique
» 1192 (*)	1° 52′ –24° 04′ 45″	» à B. et M.	P	M	71,0	1795 ± 50	
Nazoubir 443	7° 25′ –23° 50′	» à B. et amphib.	P	B	44,6	525 ± 25	Probabl. syntectonique
» 444	7° 28′ –23° 51′ 50″	» à B. et amphib.	P	B	39,3	515 ± 25	
» 522	7° 28′ 15″–23° 53′	» à B. et amphib.	P	B	16,9	530 ± 35	
Serouenout 661	–	Micaschiste	P	M	10,6	960 ± 95	
Ouan Rechla	5° 5′ 45″–20° 26′ 30″	Pegmatite	?	Z	98,6	510 ± 15	
			»	Z (alt.)	98,8	470 ± 15	
			»	Mi	87,0	500 ± 15	

Colonne 1 : Attribution géologique probable. S, suggarien; P, pharusien.
Colonne 2 : Nature du minéral utilisé pour la mesure. B, biotite; M, muscovite; Z, zinnwaldite; Mi, microcline; RT, roche totale.
Colonne 3 : Pourcentage en strontium radiogénique.
Colonne 4 : Age en millions d'années.
(*) Moyenne de deux déterminations sur des prises séparées. Les erreurs représentent la reproductibilité expérimentale des analyses.

Si nous ne pouvons, pour l'instant, attribuer de signification précise aux âges Rb/Sr obtenus sur les biotites, nous accordons par contre beaucoup plus de poids aux mesures U/Pb sur zircon et Rb/Sr sur roche totale. A ce titre, nous admettrons la réalité des âges de mise en place suivants :

— rhyolite d'In Zize : 550 M. A. $\pm$ 30 (Rb/Sr sur roche totale);

— pegmatite de Ouan Rechla : 505 M. A. $\pm$ 15 (concordance des âges sur microcline et zinnwaldite);

— granite de Tin Touafa : 550 à 650 M. A. (Rb/Sr sur roche totale et âge probable du zircon).

Le cas du granite de Tin Touafa est particulièrement intéressant car il est considéré par M. Lelubre comme typiquement syntectonique pharusien (communication orale). La discordance interne des âges U/Pb (tableau II) montre que le zircon a perdu du plomb. Si l'on exclut l'hypothèse, peu probable, d'une perte en plomb récente (altération superficielle), l'âge mesuré à partir du rapport 207/206 représente une limite jeune de l'âge de cristallisation du minéral. En l'absence de données complémentaires, nous adopterons provisoirement l'hypothèse d'une perte de plomb continue et régulière depuis la cristallisation. Dans ce cas, l'âge du zircon peut être estimé à 600 ou 650 M. A. au plus [10].

L'importance de l'erreur expérimentale qui affecte l'âge Rb/Sr sur roche totale ne permet pas de conclure avec certitude à l'existence d'une discordance entre l'âge réel du zircon et l'âge Rb/Sr de la roche totale.

TABLEAU II.

Zircon du granite de Tin Touafa n° 1808.

Concentration en plomb total :	108,5 10^{-6}	Age 207/206 :	550 M. A. $\pm$ 40
Concentration en uranium total :	1548 10^{-6}	» 206/238 :	360 M. A. $\pm$ 15
% en plomb radiogénique :	87,8 %	» 207/235 :	390 M. A. $\pm$ 20

Age du cycle pharusien. — Si l'on fait abstraction des mesures sur biotite (âges vraisemblablement trop jeunes), les données géochronologiques permettant de préciser l'âge et la durée du cycle pharusien sont encore peu nombreuses. 620 M. A. représente l'âge minimal du granite d'In-Rabir considéré comme syntectonique. Le granite de Tin Touafa se serait mis en place entre 550 et 650 M. A.

S'il est réellement syntectonique pharusien, cet âge daterait la phase majeure du cycle. Le granite migmatitique d'Ouallen est considéré comme pharusien (sans certitude). La biotite témoignant d'un rajeunissement partiel, l'âge de la muscovite doit être considéré comme une limite jeune de l'âge de la roche. Il paraît alors difficile d'admettre que le granite de Tin Touafa et le granite d'Ouallen appartiennent à un cycle orogénique (pharusien) au sens défini par M. Lelubre [2], plus d'un milliard d'années séparant ces deux manifestations.

Age du cycle suggarien. — Les données sont extrêmement réduites. Dans la mesure où l'on admet qu'un cycle orogénique unique (suggarien)

a précédé le cycle pharusien, une limite jeune du suggarien est donnée par l'âge le plus ancien que nous possédions, c'est-à-dire 1795 M. A. Cette hypothèse semble confirmée par les mesures de P. Eberhardt et coll. ([9]) sur une biotite suggarienne de la zone à faciès d'In Ouzzal (Rb/Sr = 1730 M. A. $\pm$ 70 et K/A = 1820 M. A. $\pm$ 50).

Conclusions. — Il apparaît clairement que le programme en cours doit être poursuivi en appliquant les méthodes U/Pb sur zircon et Rb/Sr sur roche totale qui semblent plus susceptibles d'apporter les données complémentaires nécessaires à l'établissement d'une chronologie des cycles orogéniques successifs dans cette région.

L'ensemble de ces premières mesures apporte les renseignements suivants :

— Une limite jeune de l'âge de l'événement le plus ancien ayant affecté le socle est établie, en bon accord avec ([9]), à 1800 M. A.

— Mise en évidence d'un intense phénomène de rajeunissement des âges Rb/Sr sur biotite (et à un degré moindre sur muscovite) dont les plus jeunes se situent à 450 M. A. (ordovicien moyen).

— Existence probable d'une phase tectonique entre 550 et 650 M. A. (granite de Tin Touafa) dont il est difficile de croire qu'elle n'a pas eu une extension générale.

— Mise en place de la rhyolite d'In Zize à 550 M. A. $\pm$ 30.

— Mise en place de la pegmatite de Ouan Rechla à 505 M. A. $\pm$ 15.

Ces deux dernières manifestations pourraient être considérées comme représentant des événements post-tectoniques de la phase de 600 $\pm$ 50. Cette hypothèse n'est nullement démontrée en l'absence de tout argument géologique permettant d'établir une corrélation entre le granite de Tin Touafa d'une part et la rhyolite d'In Zize ou la pegmatite de Ouan Rechla d'autre part.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

([1]) *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1932, p. 87.

([2]) *Thèse* (*Bull. Serv. Carte géol. de l'Algérie*, 2e série, 22, Alger, 1955).

([3]) *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1959, p. 194-195.

([4]) *J. Geophys. Res.*, 61, no 2, 1956, p. 215.

([5]) *Trans. Amer. Geophys. Union*, 38, 1957, p. 360-371.

([6]) *Geological Survey*, Professional paper 334-A, 1959.

([7]) In *Radioactive dating* (*Proceedings of a Symposium*, Athènes, 1962, p. 219-238, I. A. E. A.)

([8]) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 26, January 1962.

([9]) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1126.

([10]) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 11, 1957, p. 41-59.

Une partie de l'équipement utilisé pour ce travail est la propriété de l'association Euratom-U. L. B.-C. N. E. N., contrat no 013-61-7 A. G. E. C.

(*Bureau des Recherches géologiques et minières*, Paris
et *Service de Géologie et Géochimie nucléaires*
de l'Université Libre de Bruxelles.)

PÉTROGRAPHIE. — *L'altération des roches du fond de la baie de la Fresnaye* (*Côtes-du-Nord*). Note (*) de M. **Jacques Estéoule** et Mme **Janine Estéoule-Choux**, présentée par M. Jean Wyart.

Au fond de la baie de la Fresnaye, les schistes briovériens (direction moyenne N 70° E) sont visibles en falaise entre l'embouchure du Frémur à l'Ouest et une zone marécageuse à l'Est dans laquelle débouche le ruisseau du Pont-Barré. Dans la moitié occidentale, quatre bandes de phtanites s'intercalent dans les schistes qui sont sillonnés dans toutes les directions par de très nombreux filonnets de quartz blanc. Dans la moitié orientale affleurent des filons de 2 à 2,50 m de puissance constitués par une roche verte à grain fin assez difficile à définir étant donné son état d'altération. Par comparaison à des échantillons récoltés dans la région, elle semble devoir être rapprochée des dolérites anciennes notées η^4 sur la carte géologique au 80 000e (feuille de Saint-Brieuc). Toutes ces formations sont fortement tectonisées. Les filons principaux s'alignent dans deux directions sensiblement perpendiculaires. Au Sud de la pointe Clissoué immédiatement en bordure de la R. N. 786 un important filon de direction N 160° E est coupé obliquement par la falaise. La roche à gros grain doit se placer parmi les dolérites permiennes ε^5 du massif Armoricain. Ces diverses roches présentent des types d'altération variés qui font l'objet de cette étude.

A. Les phtanites. — La première bande de phtanite à l'Est de Port-à-la-Duc est noire et très fraîche, la seconde montre un début d'altération qui se manifeste par une teinte grise et un effritement sous le marteau; la troisième beaucoup plus épaisse (10 m) est plus altérée, l'altération maximale se trouvant dans la quatrième (40 m de puissance) qui apparaît blanche dans son ensemble avec quelques restes de phtanite encore noir. Cette dernière bande présente tous les stades d'altération plus ou moins développés, dans les autres : la roche est tantôt gris verdâtre, rugueuse ou, au contraire, douce au toucher, tantôt elle est grise avec des loupes noires, enfin elle peut être entièrement blanche et onctueuse. Certaines cassures sont colmatées par une argile jaune qui est un mélange de kaolinite et d'argile micacée provenant d'un entraînement par lessivage des formations supérieures sous l'action des eaux météoriques.

L'étude au microscope d'une plaque mince du phtanite frais montre qu'il s'agit d'un microquartzite traversé en tous sens par des veinules de quartz et présentant quelques traînées graphitiques diffuses.

Un échantillon gris verdâtre traversé par des filonnets de quartz représente un premier stade de l'altération : l'analyse minéralogique met en évidence la présence de kaolinite bien cristallisée et de muscovite en petites paillettes visibles au microscope. L'examen des clichés de diffraction

aux rayons X et des courbes thermogravimétriques permet d'en fixer la composition de la manière suivante : kaolinite, 10 %; mica, 20 %, quartz, 70 %.

La roche blanche et douce au toucher correspondant au degré extrême d'altération a la même constitution minéralogique que la précédente, mais avec des proportions différentes : kaolinite, 35 %; mica, 25 %; quartz, 40 %.

Ce processus d'altération que nous avons observé plusieurs fois sur divers types de roches siliceuses conduit donc :

a. à la formation de kaolinite : le problème de la source de l'alumine se pose; l'hypothèse la plus vraisemblable est d'admettre qu'elle se trouve dans les schistes encaissants;

b. à la formation de mica qui nous paraît être un stade intermédiaire dans cette altération.

L'analyse thermogravimétrique et l'examen des plaques montrent qu'il n'y a pas de mica dans la roche saine. Ils apparaissent les premiers dans le phtanite en voie d'altération et au fur et à mesure que celle-ci se développe on constate que leur pourcentage croît moins vite que celui de la kaolinite. Le potassium nécessaire à la formation de cette muscovite intermédiaire pourrait provenir, comme l'alumine, des schistes briovériens.

B. Les schistes. — Les schistes sont d'autant plus altérés qu'ils sont plus rapprochés des phtanites. Le schiste initial est formé de chlorite et d'argile micacée; au début de l'altération il apparaît une vermiculite qui semble se développer aux dépens de la chlorite, puis se forme la kaolinite qui prend une place prépondérante à la fin de l'altération [(1), (2)].

A l'Est de la grande bande de phtanite, nous avons pu observer dans les schistes lors de notre première visite en avril 1962, un filonnet de pegmatite très altérée en kaolinite emballant de gros grains de quartz. Actuellement, ce filonnet disparaît sous les éboulis.

C. Les dolérites. — *a. La dolérite à grain fin.* — Tous les échantillons ont la même composition minéralogique. L'examen au microscope montre que la structure est à peine perceptible; on peut encore voir, cependant, quelques rares baguettes de plagioclase et des cristaux d'ilménite qui représentent la totalité des minéraux lourds extraits au bromoforme. Les minéraux argileux : chlorite et smectite associés à une faible quantité d'argile micacée constituent 60 à 65 % de la roche. Les proportions relatives des chlorites et des smectites sont sensiblement égales mais varient légèrement suivant les échantillons.

b. La dolérite à gros grain. — Ce filon permet de voir la roche fraîche dans laquelle la structure doléritique est bien conservée; elle passe d'abord à une roche brun rougeâtre d'aspect fibreux constituée par des plagioclases altérés et une smectite (3), puis à une roche dans laquelle les hydroxydes de fer prennent de plus en plus d'importance à côté des smectites. Ces

hydroxydes, gœthite et stilpnosidérite, finissent par former dans les diaclases des plaques pouvant atteindre quelques centimètres d'épaisseur.

Tandis que dans le filon à gros grain, il convient de remarquer l'étalement des degrés d'altération entre la roche fraîche et la roche débitée en boules, dans les filons à grain fin, on n'observe qu'un seul stade d'altération représenté par un mélange de smectite et chlorite associées à des feldspaths très altérés. L'absence des termes ultimes (hydroxydes de fer) pourrait s'expliquer par l'érosion attaquant les filons exposés aux vagues. Mais les premiers stades d'altération (plagioclases et smectite fibreuse) manquant également dans les roches fines, il semble que les mécanismes d'altération des deux types de roches aient été différents.

Conclusion. — La falaise du fond de la baie de la Fresnaye permet l'observation sur une courte distance de roches variées. L'intérêt de cette étude est d'avoir permis de suivre le processus d'altération et de retrouver certains stades intermédiaires entre les roches fraîches et les termes ultimes de cette altération : vermiculite pour les schistes, et ce qui paraît plus remarquable, formation de muscovite intermédiaire précédant l'apparition de la kaolinite dans la transformation des phtanites. La circulation de l'eau est facilitée par la disposition des roches redressées à la verticale. Un bon drainage induit la formation de vermiculite intermédiaire dans les schistes altérés et la circulation des solutions d'altération dans la zone de broyage favorise les échanges par diffusion ce qui explique que les phénomènes d'altération soient centrés sur cette zone et que les phtanites puissent s'enrichir en alumine et en potassium.

Les roches endogènes présentent deux types d'évolution liés vraisemblablement à leur structure et à leur âge différents.

L'étude détaillée des processus que nous venons de décrire fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) J. Choux, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1266.

(2) J. Choux, *Bull Soc. franç. Minér. Crist.*, 84, 1961, p. 241.

(3) S. Caillère et S. Henin, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 80, 1957, p. 543.

(*Institut de Géologie de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

HYDROGÉOLOGIE. — *Les lois de la concentration en chlore des eaux souterraines par dissolution dans un terrain non lessivé en amont.* Note (*) de M. **Marc Schoeller**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans une nappe captive, la méthode du chlore permet de calculer la distribution des isochlores et le rapport a/V.

J'exposerai ici les lois de la concentration en chlore par dissolution dans un terrain non lessivé où la teneur en sels solubles reste la même de l'amont à l'aval de la nappe.

J'envisagerai essentiellement le cas des nappes captives où les filets liquides se déplacent lentement et restent en contact avec le terrain aquifère, avec son toit et son mur; dans ce cas, les eaux souterraines se chargent progressivement en sels par dissolution le long de son parcours. Si l'on envisage une très longue durée, un équilibre quantitatif finira par s'établir entre les sels contenus dans le terrain et ceux qui sont dissous dans l'eau; il y aura alors un maximum de teneur en sels C_m en correspondance à l'équilibre avec la concentration en sels du terrain.

Si l'on prend C_0, la concentration du sel dans l'eau à l'origine choisie du temps et de la distance, au temps t de contact de l'eau avec le terrain, la concentration passera de C_0 à C. Nous admettrons que la vitesse de mise en solution est proportionnelle au déficit de saturation. On aura donc

$$\frac{dC}{dt} = a(C_m - C),$$

a étant une constante de dissolution.

1° *Si la vitesse de l'eau est constante tout au long de son parcours*, la formule précédente devient

$$\frac{dC}{C_m - C} = \frac{a}{V}\,dx. \tag{1}$$

De cette dernière équation, on peut tirer

$$C_m - C = (C_m - C_0)\,e^{-\frac{a}{V}x} \tag{2}$$

et

$$\log\frac{C_m - C_1}{C_m - C_0} = \frac{x_1}{x_2}\log\frac{C_m - C_2}{C_m - C_0}, \tag{3}$$

C_1 étant la concentration en chlore en x_1, C_2 en x_2. On obtient une courbe $C = f(x)$ convexe vers le haut.

A partir de la formule (2), on obtient en remplaçant C par C_1 et C_2 et x par x_1 et x_2

$$C_2 - C_1 = (C_2 - C_0)\,e^{-\frac{a}{V}x_1} + (C_0 - C_1)\,e^{-\frac{a}{V}x_2}.$$

2° *Si la vitesse varie suivant la fonction* $V = Bx$, la formule (1) devient

$$\frac{dC}{C_m - C} = \frac{a}{B}\,\frac{dx}{x}. \qquad (4)$$

De cette dernière équation, on obtient

$$C_m - C = (C_m - C_0)\,\frac{x_0^{\frac{a}{B}}}{x}.$$

La courbe est toujours convexe vers le haut, mais elle est plus ou moins tendue suivant les variations de vitesse.

Toutes ces équations ne sont valables que pour les concentrations en chlore : le chlore ne subit ni échange de bases, ni précipitations; sa concentration est proportionnelle à la vitesse de dissolution. Lorsque les concentrations en sels sont très élevées par suite de la faible solubilité des sels autres que les chlorures, la concentration en chlore est sensiblement proportionnelle à la concentration totale. Dans ce cas, on peut à la rigueur utiliser la concentration totale.

Nous avons examiné les isochlores (ou courbes d'égale concentration en chlore de l'eau) d'un certain nombre de nappes captives, en particulier de gisements de pétrole en France, en Hongrie, aux États-Unis, en U. R. S. S. Lorsque nous n'avions pas les isochlores, nous avons utilisé les isocônes (ou courbes d'égale concentration totale en sels de l'eau). Nous avons constaté la concordance entre les courbes observées et les courbes théoriques telles qu'elles ressortent des équations précédentes.

Avec ces différentes formules, nous avons pu calculer le rapport a/V de 28 nappes profondes. Toutes les valeurs obtenues sont de même ordre de grandeur. Pour 24 nappes a/V varie de 4.10^{-6} à 5.10^{-5}. Pour deux nappes, a/V est compris entre 5 et 9.10^{-4}.

Connaissant la vitesse de circulation de l'eau, on peut calculer a. C'est ainsi que pour la nappe de l'horizon de Khadoumsk de Stavropol $a/V = 3{,}2.10^{-5}$. La vitesse de l'eau y est de $2{,}24.10^{-8}$ m/s, ce qui donne $a = 7{,}17.10^{-13}$.

De même, si, en deux zones d'une même nappe, on trouve des valeurs de a/V différentes, on peut supposer que a restant le même, V varie. On peut alors calculer les rapports V/V' de vitesses de l'eau de ces deux zones.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(*Laboratoire d'Hydrogéologie-Géochimie,*
Faculté des Sciences de Bordeaux.)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Mesure directe de la pression en fonction de l'altitude au-dessus d'Hammaguir.* Note (*) de M. **Guy Israël**, présentée par M. Henri Moureu.

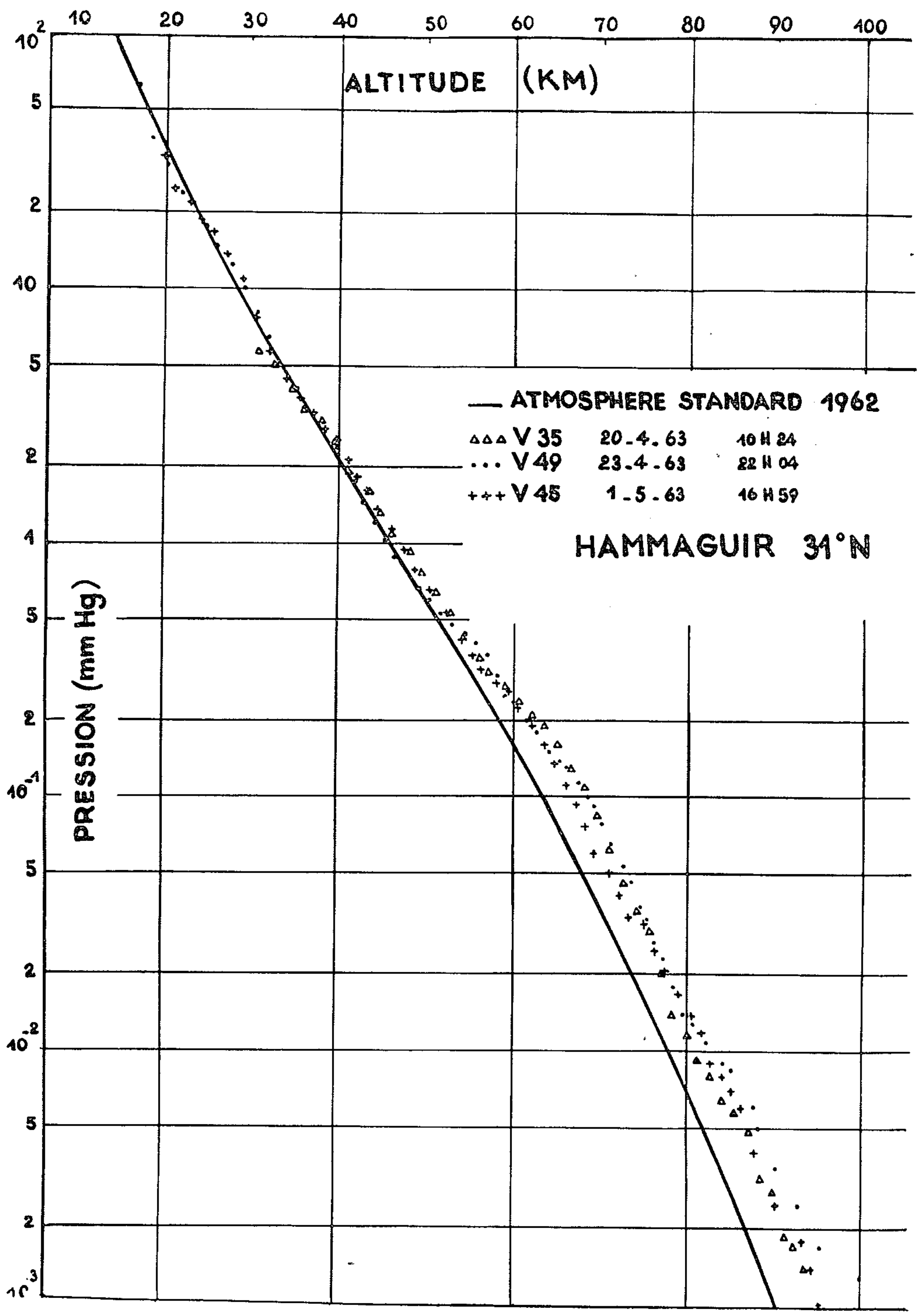
On donne les résultats des jauges de pression de surface de trois fusées *Véronique* tirées en avril-mai 1963 au-dessus d'Hammaguir. La théorie hypersonique d'interaction visqueuse est utilisée pour déterminer la pression ambiante. Les écarts observés entre chaque tir restent inférieurs à 20 %.

La méthode aérodynamique de mesure de la pression atmosphérique à l'aide de fusées *Véronique* qui avait été utilisée lors de tirs effectués en février 1961 (1), a été développée récemment et appliquée aux résultats obtenus en avril-mai 1963 avec des jauges de pression de surface. Les jauges utilisées étaient des manomètres thermiques sensibles jusqu'à 10^{-3} mm de mercure et spécialement étudiés pour l'équipement de fusées-sondes (2). Le tableau ci-dessous donne la répartition des jauges sur les trois fusées *Véronique* V 35, V 49 et V 45 lancées à Hammaguir (31° N). Pour chacune des jauges on a relevé la température des parois de l'instrument. Pendant toute la période de mesure effective des manomètres, c'est-à-dire jusqu'à la 115e seconde, aucune élévation sensible de la température des parois n'a été relevée.

	V 35.	V 49.	V 45.
Date	20 avril 1963	23 avril 1963	1er mai 1963
Heure (T. U.)	10 h 24 mn	22 h 07 mn	16 h 59 mn
Culmination (km)	175	138	160
Vitesse de roulis (t/mn)	12	15	12
Jauges de surface :			
Partie conique et à deux calibres	2 jauges symétriques	2 jauges symétriques	-
Partie cylindrique et à trois calibres	-	-	1 jauge

Plusieurs théories peuvent être appliquées pour passer de la pression de surface réellement mesurée P_S à la pression ambiante P_∞. Étant donnée la valeur élevée des nombres de Mach ($M>5$), on peut montrer que la théorie hypersonique de l'interaction visqueuse, appliquée à des pressions sur des cônes émoussés, permet de représenter au mieux la variation des pressions mesurées (3). Toutefois, deux phénomènes secondaires perturbent la mesure. Dans les premières secondes du vol, le signal n'est pas proportionnel à la pression, mais varie principalement avec la perte de chaleur provoquée par la convection forcée sur les éléments sensibles (fil fin de tungstène et thermistance miniature). Ce n'est que vers 20 km que la jauge retrouve son fonctionnement normal, comme cela a été

observé rigoureusement sur les 15 jauges de même type déjà utilisées. A l'autre extrémité du domaine de mesure, c'est-à-dire entre 80 et 100 km, ce sont les deux phénomènes de dégazage et glissement qui limitent la précision de la mesure.



Entre ces deux régions limites on a pu appliquer aux cas des jauges du cône la formule théorique :

$$\frac{P_S}{P_\infty} = a + b\bar{\chi} + c\frac{M^2}{\left(\frac{x}{t}\right)^{\frac{2}{3}}}, \qquad (1)$$

où $\bar{\chi}$ est le paramètre hypersonique d'interaction visqueuse :

$$\bar{\chi} = \sqrt{C}\frac{M^3}{\sqrt{(\mathrm{Re})_x}},$$

avec M, nombre de Mach, $(\mathrm{Re})_x$, nombre de Reynolds rapporté à l'abscisse x de la jauge et C, facteur de Chapman-Rubesin.

Dans la formule (1), t est le diamètre de l'arrondi et le terme $cM^2/(x/t)^{2/3}$ correspond à l'élévation de pression due au fluide non visqueux; enfin a, b et c sont des constantes semi-empiriques. Dans le cas de la jauge placée dans la partie cylindrique, la formule (1) se simplifie :

$$\frac{P_S}{P_\infty} = 1 + b\bar{\chi}. \qquad (2)$$

La figure montre que, pour les trois tirs, les pressions atmosphériques ainsi obtenues restent comparables. Par rapport à la pression standard (U. S., 1962), les pressions indiquées sont nettement supérieures à partir de 60 km. Il ne semble pas qu'un changement de la courbe d'étalonnage ou qu'une sous-estimation du phénomène de dégazage puissent expliquer de tels écarts. Ayant tracé pour chaque tir le profil logarithmique de la pression en fonction de l'altitude, on a supposé une loi hydrostatique pour le calcul des températures [1]. Les températures maximales dans la mésosphère se situent pour les trois tirs entre 300 et 320°C, ce qui semble un peu élevé, même pour la latitude d'Hammaguir et pour cette époque de l'année. Il serait très intéressant de comparer ces résultats de pression aux variations d'autres paramètres géophysiques (ozone, vents, etc.) au-dessus d'Hammaguir.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

[1] G. ISRAËL, *First Int. Symp. Rock. Satel. Met.*, Washington, 1962, p. 76.

[2] G. ISRAËL, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1892.

[3] R. PROBSTEIN et W. HAYES, *Hypersonic Flow Theory*, Academic Press, 1959, p. 370.

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, Université de Paris.*)

MORPHOGENÈSE. — *Influence du bourgeon sur la rhizogenèse des boutures de Vigne* (Vitis vinifera L.) Note (*) de M. **Bernard Julliard**, présentée par M. Roger Gautheret.

Le bourgeon de la vigne en croissance active produit un stimulus de la rhizogenèse. La production de celui-ci est plus importante à la lumière qu'à l'obscurité. Son transport s'effectue par le phloème selon une génératrice passant par « l'œil ». L'acide naphtalène acétique appliqué à la place du bourgeon n'a pas remplacé totalement ce stimulus.

Le rôle du bourgeon dans la rhizogenèse a été reconnu depuis longtemps. Van der Lek (1) a montré la stimulation qu'il peut exercer, même plâtré et à l'obscurité. Cette influence est transmissible à distance et une incision annulaire peut l'arrêter. Le même auteur (2) a constaté que des bourgeons sont devenus inhibiteurs en janvier alors qu'ils étaient stimulateurs avant. Nysterakis (3) a obtenu des stimulations en opérant *in vitro* et l'auxine a pu remplacer le stimulus dû au bourgeon. Fallot (4), étudiant la prolifération du cambium *in vitro*, a constaté que celui de *Vitis rupestris*, variété du Lot, est tributaire de l'activité du bourgeon, tandis que chez certains *V. vinifera*, la variété *Syrah* par exemple, la prolifération s'observe en l'absence de bourgeon dans un milieu sans auxine.

Ayant constaté la formation de racines sur des boutures de vigne, avant le débourrement de « l'œil », nous avons cherché à préciser les rapports entre cet organe et le nombre et la position des racines.

Les boutures sectionnées dans des sarments aoûtés pendant le repos végétatif (janvier 1963), mais après la sortie naturelle de la dormance, étaient constituées par un fragement de mérithalle surmonté d'un nœud. Elles avaient une longueur uniforme de 8 cm et les lots ont été homogénéisés. Les traitements suivants ont été comparés :

1. Boutures témoins à un œil évoluant à la lumière;
2. Boutures identiques maintenues à l'obscurité;
3. Boutures éborgnées;
4. Boutures avec décortication annulaire supprimant le liber et l'écorce au-dessous de l'œil;
5. Boutures avec décortication annulaire limitée à la demi-circonférence sous l'œil;
6. Boutures avec incision en coin intéressant le bois sous l'œil.

Les résultats rapportés au tableau I ont montré, pour ce cépage, l'influence décisive du bourgeon sur le nombre, de racines formées et leur répartition. On remarquera que, sensiblement 70 % des racines se trouvent dans le quart de circonférence sous le bourgeon contre 10 % dans chacun des autres quarts. Sur les boutures éborgnées le nombre total de racines est tombé au cinquième du témoin et la répartition a été très perturbée. Dans le cas de boutures portant une incision annulaire, la majorité des racines se sont

TABLEAU I.

Formation des racines en relation avec la position de l'œil chez Vitis vinifera *L., variété Pinot gris (100 boutures par traitement).*

Traitements.	Nombre total de racines.	Pourcentage de racines par quart de circonférence. Quart sous l'œil.	Quart droit.	Quart gauche.	Quart opposé.
1. Témoin	202	70	10	10	10
2. Boutures à l'obscurité	111	87	7	6	0
3. Boutures éborgnées	40	47	10	10	33
4. Incision annulaire :					
au-dessus (1)	21	71	19	10	0
au-dessous (2)	1	–	–	–	–
5. Incision sur la demi-circonférence :					
au-dessus (1)	39	59	0	26	15
au-dessous (2)	11	30	70	0	0
6. Incision profonde :					
au-dessus (1)	28	25	50	7	18
au-dessous (2)	0	–	–	–	–

(1) Racines produites au-dessus de l'incision.
(2) Racines produites au-dessous de l'incision.

formées au bord supérieur de l'incision et très peu à la partie basale de la bouture. On doit en déduire qu'un facteur de rhizogenèse issu du bourgeon a été arrêté par l'incision.

Le comportement a été identique chez un autre *V. vinifera*, le *Chasselas* (*cf.* tableau II). On remarquera que le nombre de racines formées lorsque le bourgeon a été maintenu à l'obscurité, n'a pas été différent de celui obtenu à la lumière. La rhizogenèse a été très réduite sur les boutures éborgnées. Elle est tombée à 3 % environ de celle du témoin. Sur les greffes

TABLEAU II.

Formation des racines en relation avec la position de l'œil chez Vitis vinifera *L., variété Chasselas.*

Traitements.	Nombre total de racines.	Pourcentage de racines par quart de circonférence. Quart sous l'œil.	Quart droit.	Quart gauche.	Quart opposé.
1. Témoin	271	83	5	5	7
2. Boutures à l'obscurité	259	78	6	5	11
3. Boutures éborgnées	8	37	13	25	25
4. Boutures greffées (œil à 90°)	38	71	5	8	16
5. Incision annulaire :					
au-dessus (1)	15	67	26	0	7
au-dessous (2)	41	51	17	17	15

(1) Racines produites au-dessus de l'incision.
(2) Racines produites au-dessous de l'incision.

réalisées après rotation de l'œil de 90° par rapport à sa position originale, les racines se sont formées en fonction de la situation nouvelle du bourgeon. Les résultats incomplets de l'incision annulaire s'expliquent par la formation de cals de cicatrisation.

Enfin, dans une troisième série d'essais, nous avons tenté d'une part, de remplacer le stimulus naturel du bourgeon par l'auxine et, d'autre part, de préciser s'il s'agit d'un phénomène d'induction rapide ou non. Dans un cas (traitement n° 3), l'auxine a été appliquée sur la plaie résultant de l'ablation du bourgeon à l'aide d'un tampon de coton trempé dans une solution d'acide naphtalène acétique à 10^{-4}. Ce tampon est resté en place pendant la durée de l'expérience. D'autre part (traitement n° 4), la section apicale de la bouture a été trempée dans la même solution pendant 24 h. Par ailleurs, la suppression du bourgeon a eu lieu : à la mise en expérience (n° 5), au débourrement (n° 6), 8 jours après celui-ci (n° 7) et 15 jours après (n° 8). Dans le traitement n° 9, l'apex a été supprimé dès que les deux feuilles de la base étaient dégagées. Enfin, dans le dernier traitement (n° 10), les bourgeons ont été comprimés par des pinces. Celles-ci exercent une contrainte physique et mécanique qui empêche le débourrement sans tuer le bourgeon. A la lecture du tableau III, on constate que la

TABLEAU III.

Formation des racines en relation avec la nature de la stimulation chez Vitis vinifera, *variété Pinot blanc*
(100 *boutures par traitement, comptage après* 75 *jours de culture*).

Traitements.	Nombre total de racines.	Pourcentage de racines par quart de circonférence. Quart sous l'œil.	Quart droit.	Quart gauche.	Quart opposé.
1. Témoin à la lumière	217	66	7	18	9
2. Boutures à l'obscurité	161	71	11	12	6
3. ANA sur la plaie de l'œil	115	62	21	12	6
4. ANA sur la section apicale	57	23	21	25	31
5. Bouture éborgnée	0	0	0	0	0
6. Suppression du bourgeon au débourrement	18	67	11	17	5
7. Suppression du bourgeon 8 jours après le débourrement	70	41	9	13	7
8. Suppression du bourgeon 15 jours après le débourrement	110	65	12	18	5
9. Une paire de feuilles conservées, apex supprimé	10	50	0	30	20
10. Bourgeons maintenus par des pinces	0	0	0	0	0

rhizogenèse à l'obscurité est légèrement inférieure à celle enregistrée à la lumière, mais que la répartition des racines par rapport à la position de l'œil n'est pas affectée. L'acide naphtalène acétique (ANA) appliqué à la

place du bourgeon, provoque la formation de racines sous celui-ci sur la même génératrice. La différence entre les effets de ce traitement et ceux dus au stimulus naturel du bourgeon est peut-être imputable à une insuffisance de technique. L'ANA appliqué sur la section apicale de la bouture, n'a induit qu'une rhizogenèse réduite, sans localisation préférentielle. Les boutures éborgnées n'ont produit que des proliférations indifférenciées. Il en a été de même sur les boutures dont les bourgeons ont été maintenus inactifs pas des pinces. On constate également que le nombre de racines croît avec le temps pendant lequel le bourgeon a été maintenu, selon une loi qui reste à préciser. Enfin la rhizogenèse est très réduite sur les boutures ne portant qu'une paire de feuilles.

En conclusion, ces résultats montrent qu'un stimulus de la rhizogenèse est produit par le bourgeon en croissance. Il émane de l'apex et non des feuilles. Sa production débute dès le gonflement du bourgeon et se prolonge pendant au moins trois semaines. Elle est plus réduite à l'obscurité qu'à la lumière. Le bourgeon dont la croissance est entravée, ne produit aucun facteur d'organogenèse. Le transport de ce stimulus s'effectue par le phloème selon la génératrice passant par « l'œil ». L'ANA appliqué à la place du bourgeon a des effets comparables au stimulus naturel mais de moindre intensité.

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(1) VAN DER LEK, *Med. Landb. Hoogesch*, Wageningen, 28, 1925, p. 1.

(2) VAN DER LEK, *Med. Landb. Hoogesch*, Wageningen, 41, 1937, p. 2.

(3) NYSTERAKIS, *VIIIe Congrès International de Botanique*, Paris, 1954, sect. 11 et 12, p. 134.

(4) J. FALLOT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2575.

(*Station de Recherches viticoles et œnologiques de Colmar*, *I. N. R. A.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherche de substances hydrosolubles inhibitrices de la germination dans les caryopses immatures de Blé « Fylgia ».* Note (*) de Mme **Camille Hubac**, présentée par M. Raoul Combes.

Grâce à l'utilisation des échangeurs d'ions, nous avons pu distinguer, dans les caryopses immatures de Blé « Fylgia », deux groupes de substances, l'un acide et l'autre acide aminé. Cet ensemble constitue le complexe inhibiteur hydrosoluble.

Comme nous l'avons déjà vu dans une Note précédente ([3]), les caryopses immatures de Blé « Fylgia » contiennent un complexe inhibiteur comportant deux groupes de substances séparables par chromatographie, l'un liposoluble, l'autre hydrosoluble. Nous nous sommes particulièrement attachés à isoler l'inhibiteur hydrosoluble, également soluble dans l'éthanol à 50°. Il a été séparé, d'après la technique de G. Beauchesne ([1]), en diverses fractions par une colonne d'échangeurs mélangés. Le mode opératoire est schématisé dans la figure 1. Nous avons utilisé à cet effet un mélange d'échangeurs forts IR 120 et Dowex 2. Nous avons obtenu diverses fractions en recueillant les filtrats et en réalisant des élutions sélectives par des solutions d'ammoniaque et de bicarbonate d'ammonium. Le filtrat, après passage de l'extrait alcoolique initial sur le mélange IR 120 et Dowex 2 est neutre (fraction 1). L'élution par l'ammoniaque 4 N libère les bases organiques (fraction 2) fixées sur la résine IR 120. L'élution par le bicarbonate d'ammonium à saturation libère les acides et acides aminés, fixés par la résine Dowex 2. Le passage de cet éluat sur la résine acide IR 120 permet un nouveau fractionnement : le filtrat contient les acides organiques (fraction 3) et l'élution par l'ammoniaque 3 N libère les acides

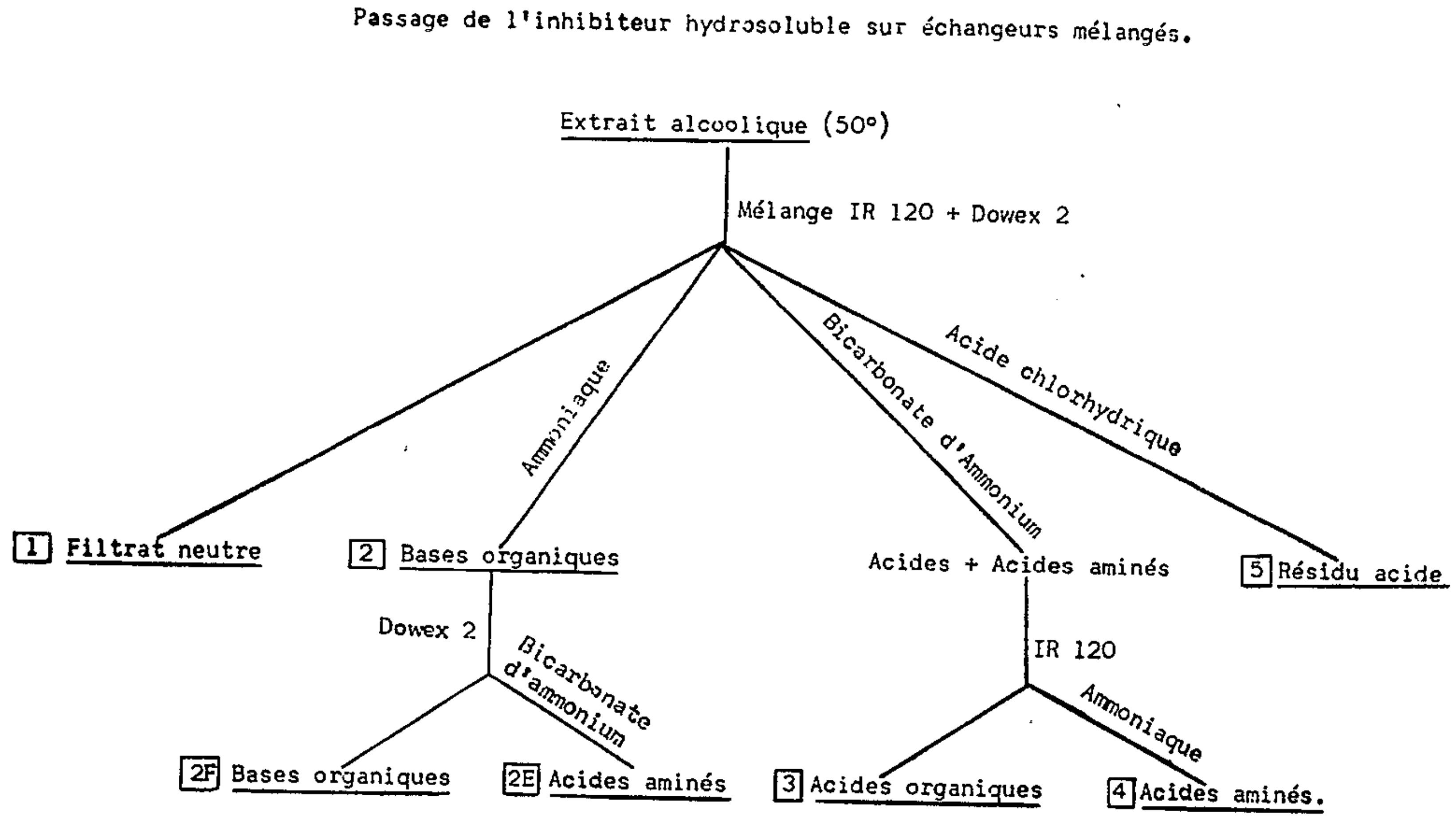


Fig. 1. — Schéma du passage de l'extrait hydrosoluble sur échangeurs mélangés.

aminés (fraction 4). Enfin, après élution par le bicarbonate d'ammonium, l'acide chlorhydrique normal permet, par passage sur les résines mélangées, de définir une autre fraction acide, les acides forts, en majorité acides minéraux (fraction 5).

Le test, basé sur la germination et la croissance de *Lepidium sativum* L. décrit antérieurement ([3]), nous a permis de constater, comme le montre la figure 2, que les fractions bases organiques, acides et acides aminés, ont un pouvoir inhibiteur.

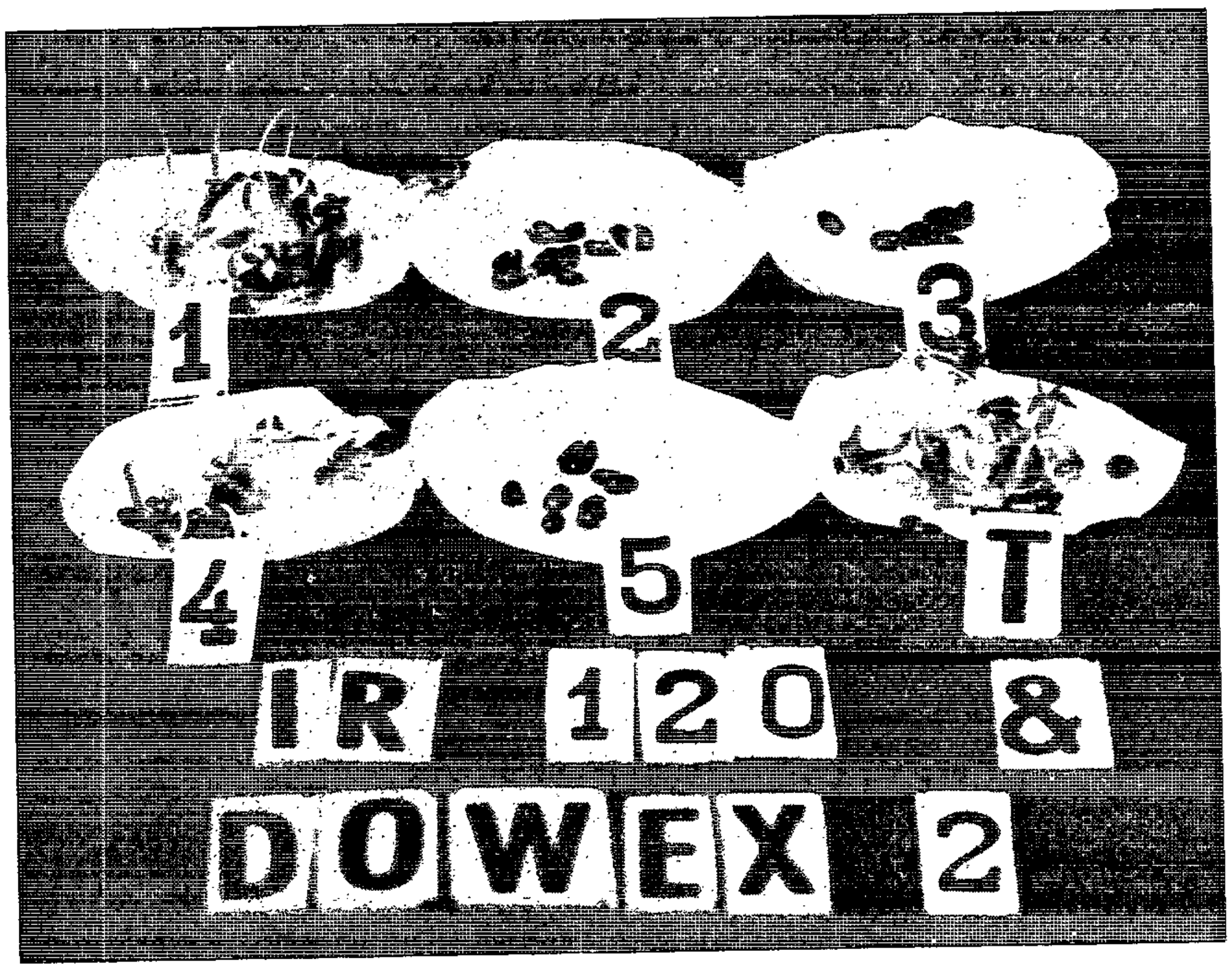


Fig. 2. — Test de germination de *Lepidium sativum* L., réalisé à partir des diverses fractions obtenues après passage sur échangeurs mélangés.

En fait, la fraction 2, bases organiques, se colore par la réaction à la ninhydrine, et une nouvelle séparation sur échangeur Dowex 2, avec élution par le bicarbonate d'ammonium, permet de montrer que la fraction entière contient des bases (filtrat 2 F) et des acides aminés (éluat 2 E); ces derniers seuls sont inhibiteurs (*fig.* 3).

Nous sommes donc en présence de deux fractions inhibitrices : les fractions 2 E et 4 qui donnent une réaction positive à la ninhydrine; ce sont les acides aminés, et la fraction 3 qui contient les acides, comme l'indique le vert de bromocrésol. Nous ne nous occupons pas de la fraction 5 qui renferme des acides minéraux, mais seulement de la fraction 3 (acides organiques).

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux acides aminés. Les deux fractions 2 E et 4 se sont chromatographiquement révélées analogues. Nous avons fait des chromatographies descendantes unidimensionnelles

et bidimensionnelles dans le butanol et le phénol. Nous nous sommes référés aux techniques habituelles ([2]) en utilisant le butanol acétique et le phénol saturé d'eau ammoniacale.

Le test utilisé est un test biologique. Pour éliminer la toxicité du butanol et du phénol, nous avons dû découper le chromatogramme, puis éluer chaque fragment par l'alcool à 50° jusqu'à ce que les solvants toxiques soient totalement éliminés. Les substances inhibitrices sont entraînée par l'alcool. Après évaporation complète, le résidu est repris par du tampon à pH 5 et le test *Lepidium* peut alors être réalisé.

Lors de la chromatographie dans le N butanol acétique saturé d'eau sur papier Whatman 3 MM, l'inhibition se situe au R_f 0,2-0,4 et l'on observe,

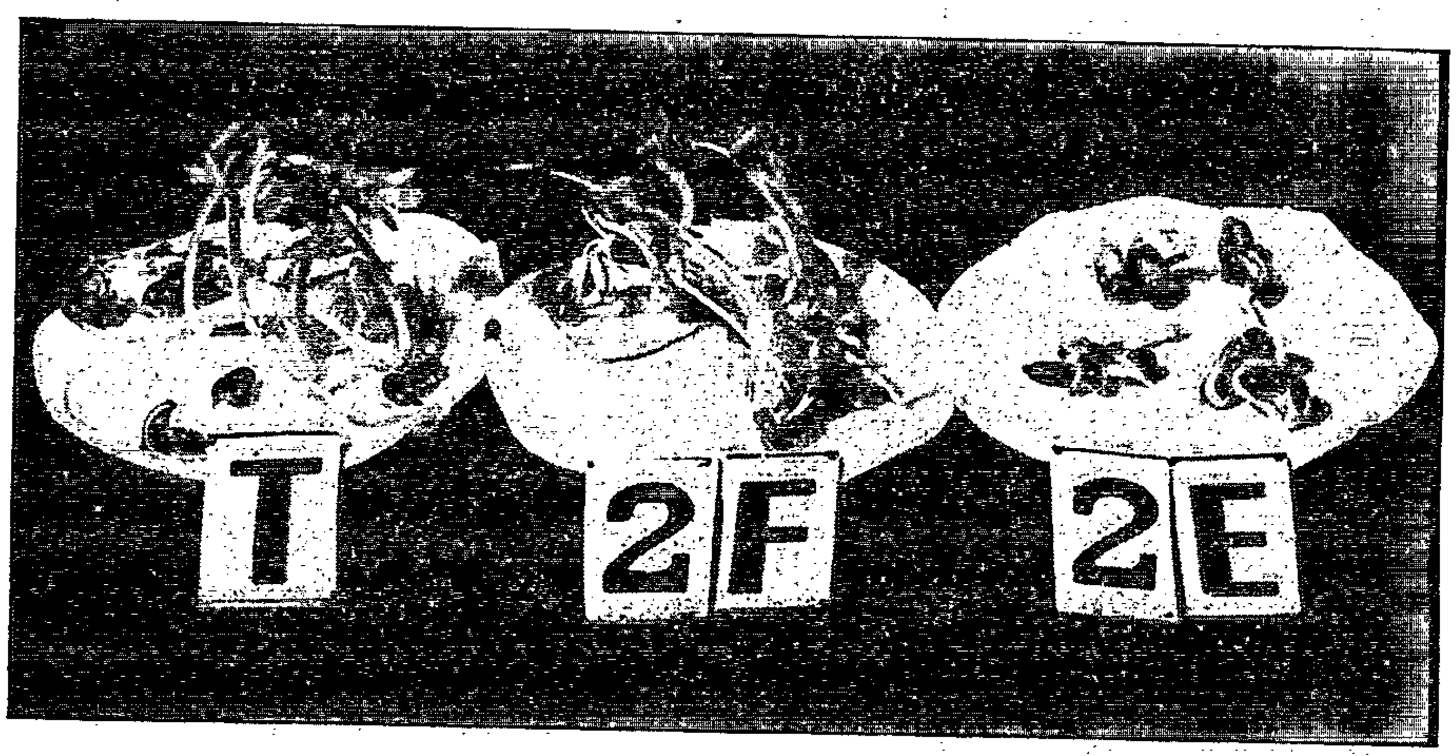


Fig. 3. — Test de germination de *Lepidium sativum* L., réalisé après passage de la fraction 2 sur l'échangeur Dowex 2.

à cet endroit, une réaction positive à la ninhydrine. Cette région éluée est à nouveau chromatographiée dans le phénol ammoniacal et l'inhibition se situe alors à un R_f 0,6-0,8. La coloration à la ninhydrine persiste, mais elle s'éclaircit et présente une bande orange. Des chromatographies successives unidimensionnelles ou bidimensionnelles, dans ces deux solvants, permettent de constater une inhibition toujours respectivement aux mêmes R_f, mais la coloration par la ninhydrine donne une coloration jaune de plus en plus nette au cours des chromatographies successives : elle n'est plus masquée par les autres acides aminés.

On identifie ainsi un aminoacide dont les caractères de R_f et de coloration à la ninhydrine sont analogues à ceux de la proline ou à l'hydroxyproline. L'isatine ([4]) donne une tache bleu intense qui persiste en présence du réactif d'Ehrlich.

Nous sommes donc amenés à conclure que la fraction « acides aminés » contient un inhibiteur qui a des caractères comparables à ceux de la proline.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) G. BEAUCHESNE, *Recherches sur les substances de croissance du Maïs immature. Séparation de ces substances en trois groupes, et isolement d'une purine active à partir de l'un de ces groupes* (*Thèse*, Paris, 1961, 100 pages).

(2) M. L. CHAMPIGNY, *L'influence de la lumière sur la genèse des acides aminés dans les feuilles de* Bryophyllum Daigremontianum *Berger* (*Thèse*, Paris et *Rev. gén. Bot.*, 67, 1960, p. 65-223).

(3) C. HUBAC, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 758.

(4) E. LEDERER, *Chromatographie en Chimie organique et biologique*, II, Masson, Paris, 1960, p. 374.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude des variations du métabolisme des feuilles de Pommes de terre provoquées par le virus de l'enroulement durant les premiers stades de l'infection.* Note (*) de MM. **Étienne Perdrizet** et **Guy Macquaire**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le métabolisme de greffons de Pommes de terre sains et atteints d'enroulement est comparé, au cours de l'évolution de la maladie. Les importantes variations observées dans la teneur et la radioactivité des glucides et de la proline, dès les premiers stades de l'infection, sont discutées.

Lorsque le virus de l'enroulement parasite une plante d'une variété de Pommes de terre sensible à cette maladie, il provoque chez son hôte des troubles métaboliques profonds qu'on peut déceler par différentes techniques biochimiques.

Le métabolisme des glucides est particulièrement affecté, comme on le sait depuis longtemps. Nous avons cependant pu préciser dans une Note précédente ([1]) que l'accumulation des sucres réducteurs dans les feuilles des plantes malades n'est pas due à une synthèse accrue de ces composés, celle-ci étant au contraire considérablement ralentie par rapport aux plantes saines témoins.

Nous avons pu montrer également ([2]) que le métabolisme des acides aminés subit, lui aussi, de fortes perturbations. Mais les phénomènes observés lors de ces essais ne représentent cependant que des manifestations tardives de la maladie, puisque nous avons toujours utilisé comme sujet d'étude des plantes malades extériorisant de nets symptômes et provenant déjà de parents malades.

A ce stade, les variations métaboliques expriment les résultats biochimiques d'une maladie généralisée et bien installée; ils n'apportent aucune donnée sur les transformations subies par la plante durant le développement du parasite. C'est pourquoi notre étude devait être complétée par des essais sur l'évolution des phénomènes métaboliques, en fonction du développement de la maladie, depuis le début de l'infection. C'est l'objet de la présente Note.

Devant l'impossibilité dans laquelle nous sommes de transmettre mécaniquement de plante à plante le virus de l'enroulement, la seule technique garantissant un début d'infection à une date donnée est le greffage.

L'expérience a donc été réalisée de la façon suivante :

Des greffons de 2-3 feuilles prélevés sur des pommes de terre saines de la variété *Ultimus*, une des plus sensibles à l'enroulement, sont greffés sur des boutures renfermant le virus, ou sur des boutures saines servant de témoins. Toutes les semaines, pendant cinq semaines consécutives, trois greffons dans lesquels se développe la maladie et trois greffons témoins, sont placés sous cage hermétique pendant 5 mn en présence

de $^{14}CO_2$. Ce gaz carbonique marqué est métabolisé pendant 15 mn au total. Les différents constituants de ces plantes sont extraits, purifiés et dosés comme précédemment [(1), (2)]. Toutefois la proline est dosée colorimétriquement selon la technique de Chinard (3).

Les résultats que nous avons obtenus sont schématisés dans les deux graphiques ci-dessous (*fig.* 1 et 2).

L'intégration du carbone marqué, dans les glucides, par photosynthèse, intégration qui traduit la synthèse de ces composés, est diminuée de 50 %

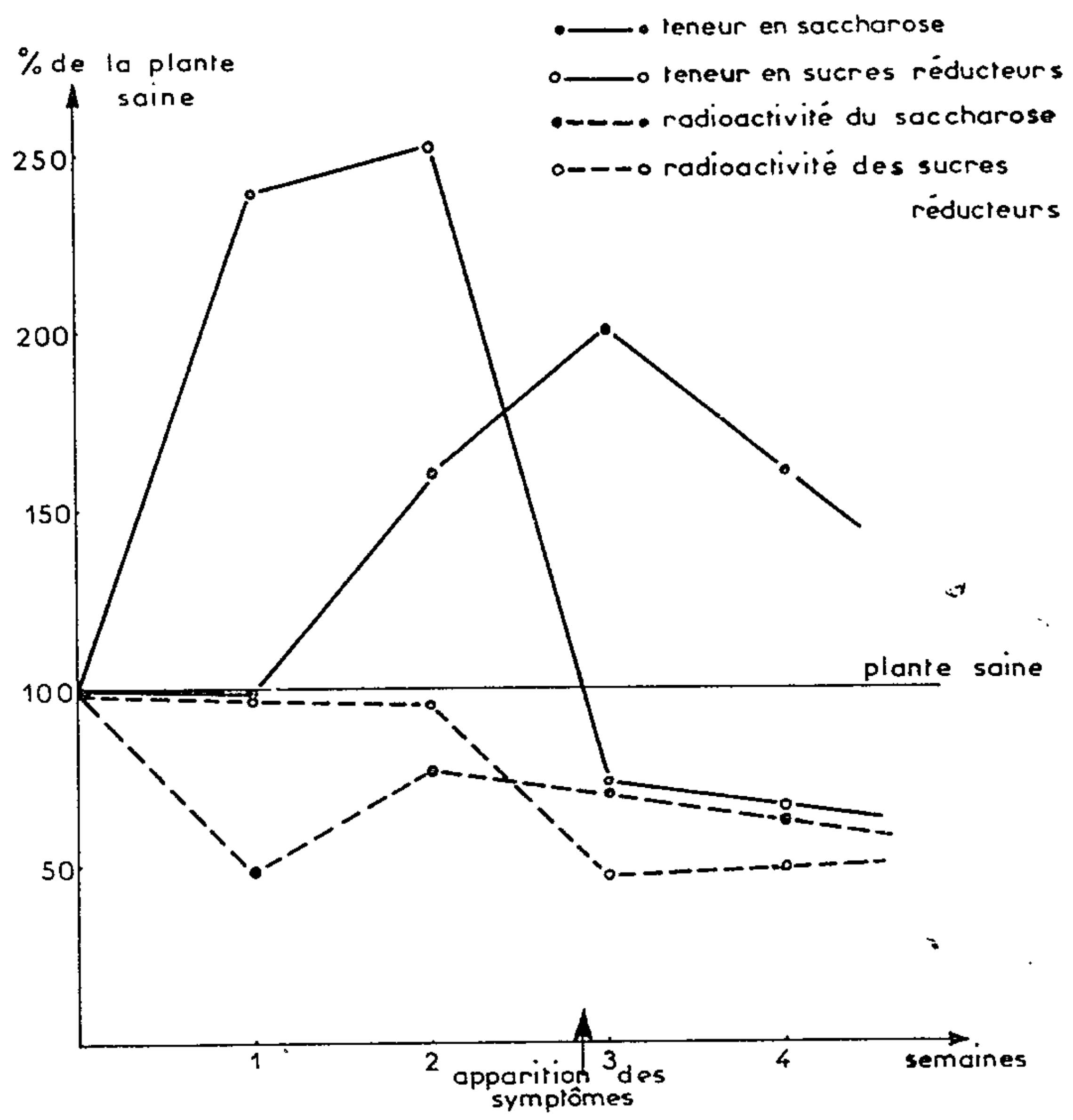


Fig. 1. — Variation de la teneur et de la radioactivité des glucides d'une plante atteinte d'enroulement en fonction du temps, par rapport à une plante saine témoin.

pour le saccharose dès le début de l'infection chez les plantes malades, alors que pour les sucres réducteurs, l'intégration reste très voisine de celle des plantes saines. Mais si ces sucres peuvent encore se former par photosynthèse, ils ne semblent plus pouvoir être utilisés normalement et ils s'accumulent, le saccharose lentement, le glucose et le fructose très rapidement, puisque leur synthèse reste normale : une semaine après l'infection, leur teneur est en effet 2,5 fois plus élevée que celle des plantes saines témoins.

Par contre, vers la troisième semaine après l'infection, à un moment où les symptômes primaires commencent à apparaître sur les greffons, la synthèse des sucres réducteurs se trouve également restreinte d'au

moins 50 % et, dès lors, le glucose et le fructose encore formés ne s'accumulent plus, mais suffisent juste à la formation du saccharose qui continue à s'accumuler sans pouvoir être utilisé : on trouve en effet deux fois plus de saccharose dans les plantes enroulées, trois semaines après l'infection.

On peut donc en conclure que la synthèse des glucides n'est jamais bloquée à plus de 50 ou 60 % de la normale, mais que c'est, sans doute, une des enzymes permettant la réutilisation et le transport (peut-être

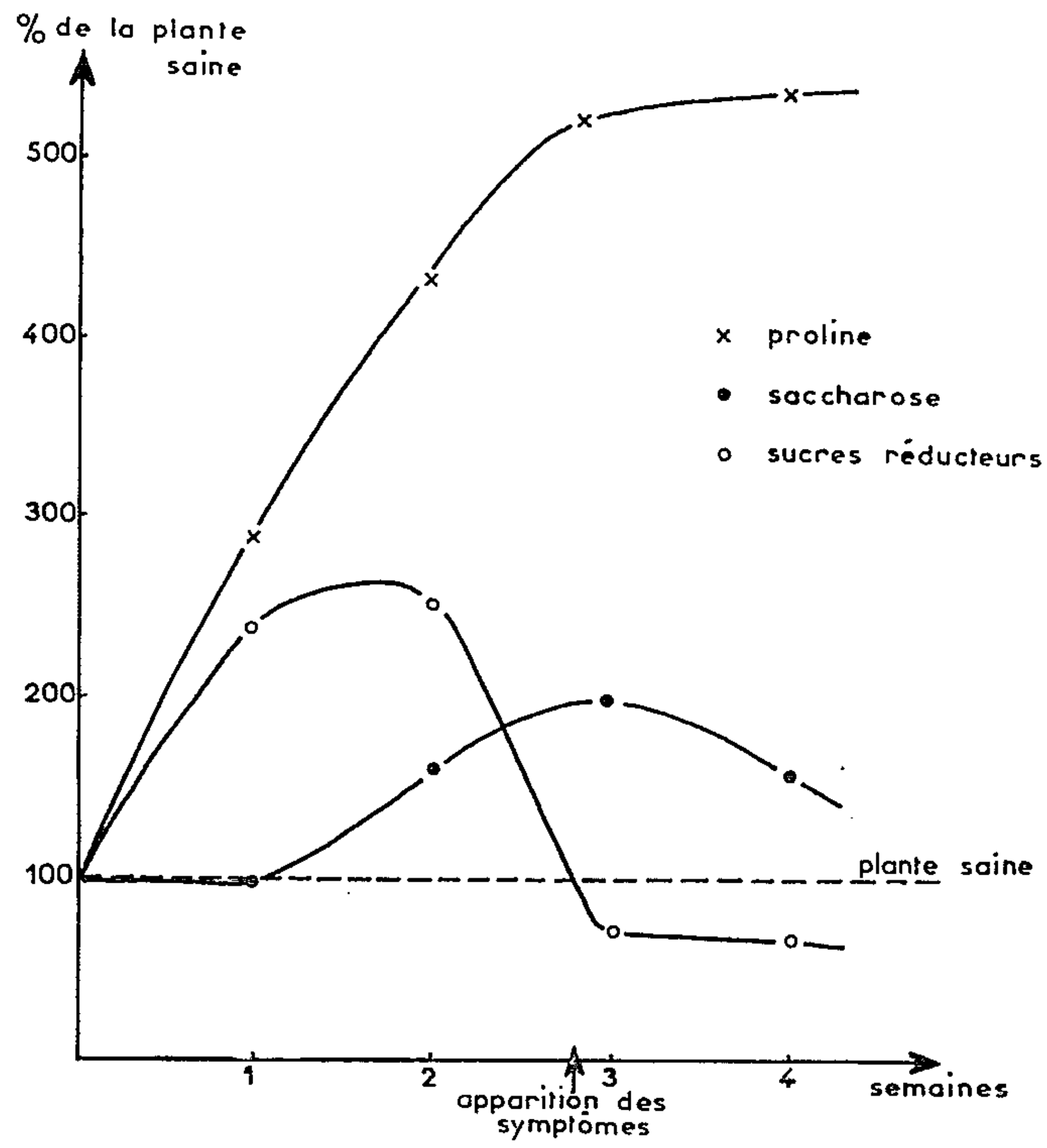


Fig. 2. — Variation, en fonction de la durée d'infection, de la teneur en proline et en glucides des plantes atteintes d'enroulement par rapport aux plantes saines témoins.

la phosphorylation) de ces mêmes sucres, qui se trouve très fortement inhibée dès les premiers stades de l'infection : il nous reste à découvrir quelle est cette enzyme.

Corrélativement, au niveau des acides aminés libres, on remarque dès la première semaine après l'infection, une très forte accumulation de proline, qui s'accroît encore au cours des semaines suivantes, puisqu'elle peut atteindre une teneur cinq fois plus élevée que celle des greffons sains. Cette proline n'est jamais marquée après 15 mn de métabolisme du $^{14}CO_2$: il n'est donc pas possible de savoir si sa synthèse est plus lente ou plus rapide dans les plantes enroulées.

Mais un blocage aussi précoce et aussi net de cet acide iminé laisse penser qu'il joue un rôle important dans le développement de la maladie et qu'il

est lié d'une façon ou d'une autre aux autres variations biochimiques déjà mises en évidence. Deux observations le confirment :

1° Lorsqu'on fournit, à une plante atteinte d'enroulement, de la proline radioactive marquée au ^{14}C sur le carboxyle, la radioactivité de ce composé, après 6 h de métabolisme, se retrouve dans les sucres en quantité beaucoup plus importante que dans ceux de la plante saine témoin, et ceci malgré la synthèse ralentie de ces sucres. La signification d'un tel phénomène mérite d'être approfondie.

2° Les feuilles de Pommes de terre atteintes d'enroulement jaunissent très nettement; c'est un des symptômes caractéristiques de la maladie : il s'agit sans aucun doute d'une diminution de la teneur en chlorophylle. Il n'est pas impossible que l'accumulation de glucides inhibe la synthèse de ce composé. Mais certains travaux récents de Breyhan et coll. (4) et de Duranton (5) mettent en évidence les relations existant entre proline et chlorophylle dans le métabolisme normal de la Pomme de terre ou du Topinambour. L'accumulation de proline chez les Pommes de terre, dès les premiers stades de l'infection par le virus de l'enroulement, apporte un nouvel argument en faveur de cette hypothèse.

Sur le plan purement pathologique, la précocité des phénomènes métaboliques mis ici en évidence, avant toute manifestation extérieure de la maladie, démontre l'intérêt de telles études pour une meilleure compréhension du rôle des virus du type jaunisse chez les plantes qu'ils parasitent.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) E. Perdrizet et C. Martin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2288.
(2) E. Perdrizet et C. Martin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2756.
(3) F. P. Chinard, *J. Biol. Chem.*, 199, 1952, p. 91.
(4) T. Breyhan, F. Heilinger et O. Fischnich, *Landwirtschaft. Forschung*, 12, 1959, p. 293.
(5) H. Duranton et M. Maille, *Ann. Physiol. vég.*, 4, 1962, p. 271.

(Laboratoire de Biochimie et Physiologie comparées, I. N. R. A., 7, rue Sully, Dijon.)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la culture de fragments de feuilles d'Endive* (Cichorium Intybus *L.*). Note (*) de Mlle **Maria Toponi**, présentée par M. Roger Gautheret.

Des fragments isolés de feuilles d'Endive cultivés sans substances stimulantes produisent des bourgeons et des méristèmes radiculaires; lorsqu'on ajoute des substances excitoformatrices tels que 2.4-D, kinétine, acide β-indolylacétique, on constate une importante prolifération du mésophylle, qui présente des caractères histologiques différents selon la substance utilisée.

Poursuivant nos recherches sur la culture des tissus de feuilles, nous avons essayé de cultiver des fragments de feuilles d'Endive (*Cichorium Intybus* L.).

Nous avons stérilisé le matériel avec une solution d'hypochlorite de calcium pendant 30 mn, puis nous avons prélevé des fragments de feuilles que nous avons ensuite déposés sur un milieu de culture gélosé constitué

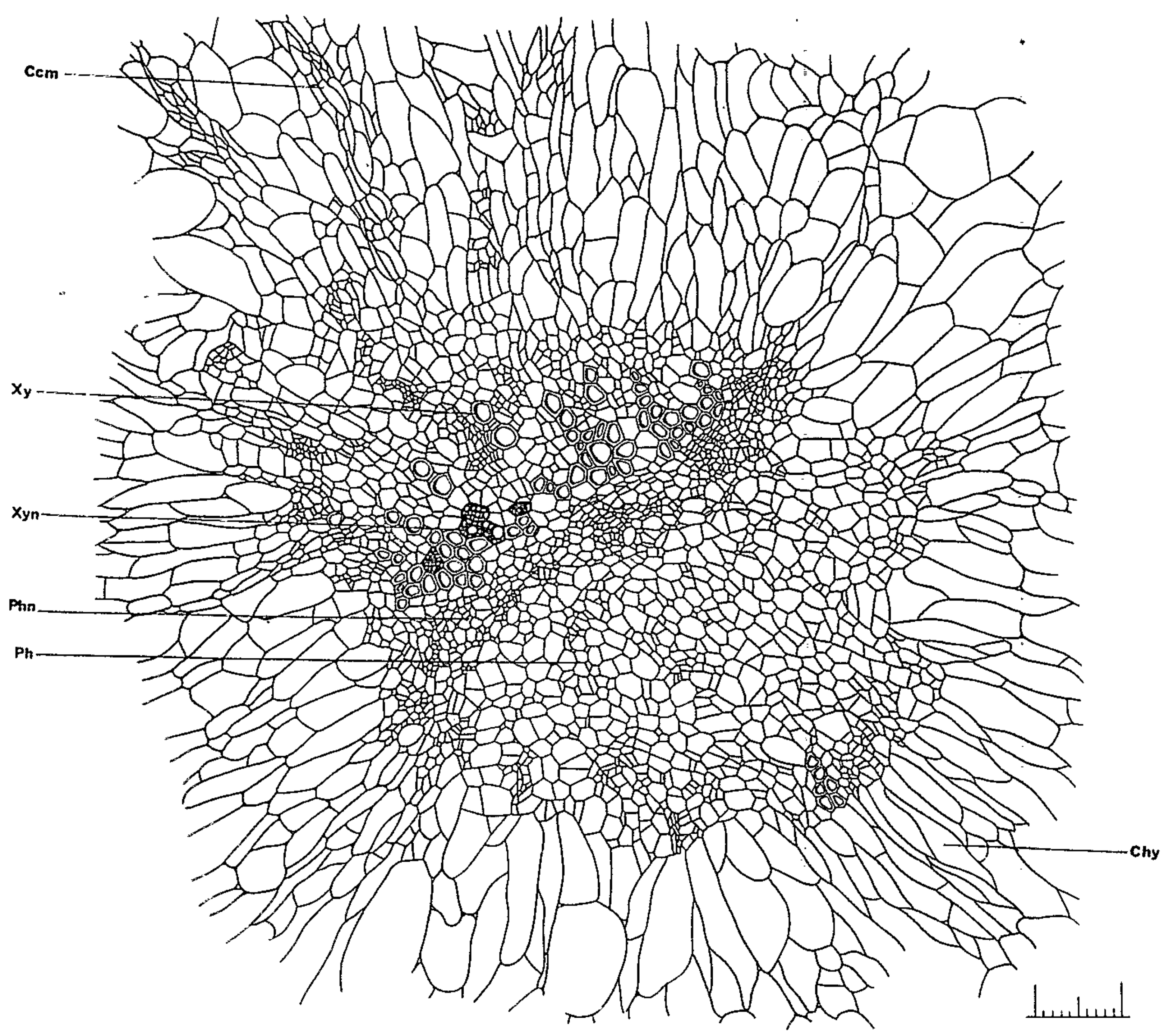


Fig. 1. — Coupe pratiquée, dans un fragment de feuille d'Endive ayant été cultivé pendant un mois, en présence de 2.4-D (10^{-6}) et de kinétine (10^{-6}).
Chy, cellules hyperhydriques; Ccm, cordons de cellules méristématiques;
Xy, xylème préexistant; Xyn, xylème néoformé;
Phn, phloème néoformé; Ph, phloème préexistant.

par la solution minérale d'Heller additionnée de 5 % de glucose et dans certains cas de différentes substances stimulantes : kinétine, acide β-indolylacétique (AIA), acide 2.4-dichlorophénoxyacétique (2.4-D), seules ou associées.

Les fragments ont proliféré très activement avec toutes les substances excitoformatrices employées et des phénomènes de synergie ont été observés.

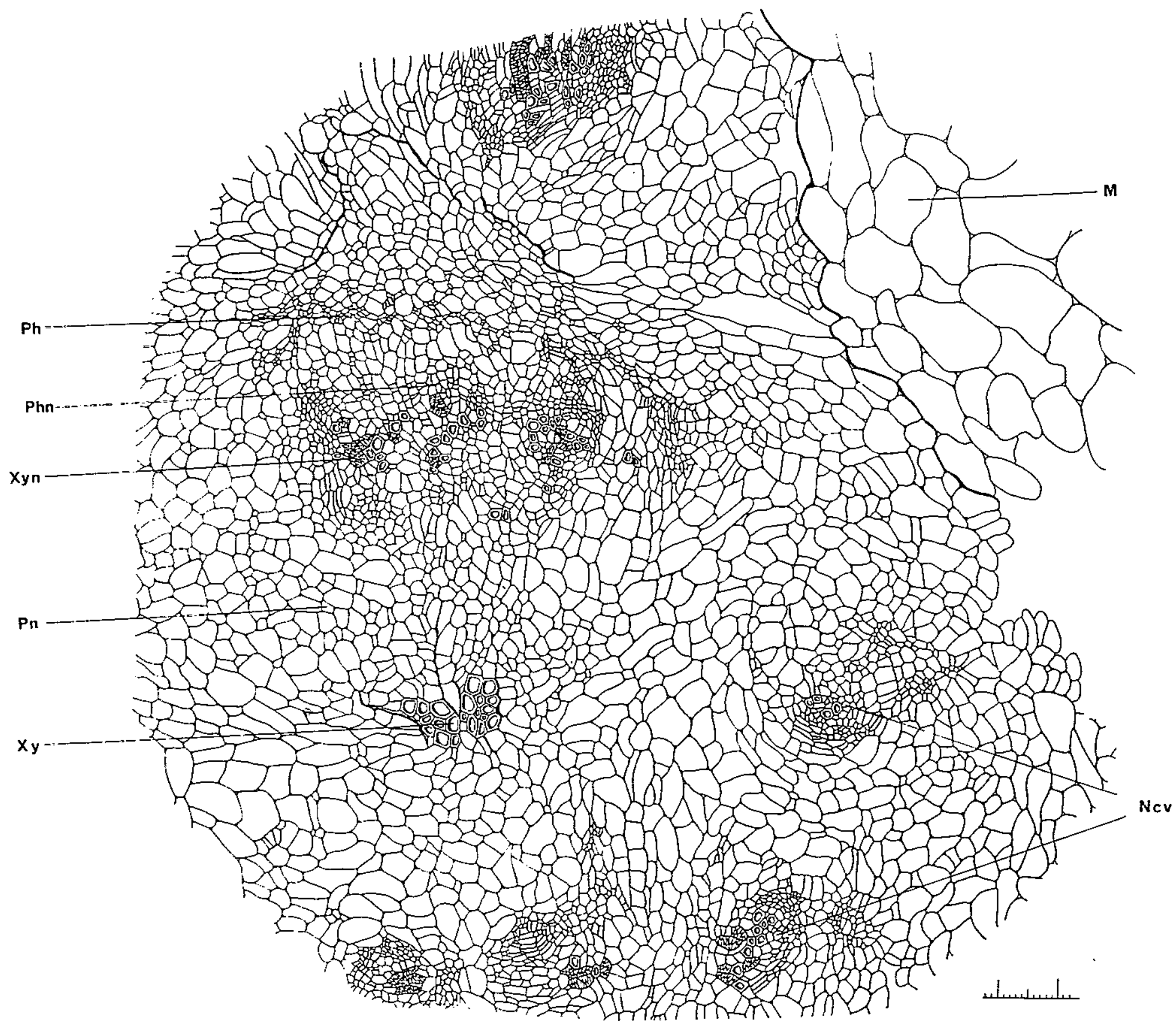


Fig. 2. — Coupe pratiquée dans un fragment de feuille d'Endive ayant été cultivé, pendant un mois, en présence d'acide β-indolylacétique (10^{-6}) et de kinétine (10^{-6}).
M, mésophylle; Ncv, nodules cribrovasculaires;
Xy, xylème; Xyn, xylème néoformé;
Ph, phloème; Phn, phloème néoformé; Pn, parenchyme néoformé.

Des observations histologiques réalisées après un mois de culture ont fourni les résultats suivants :

Les témoins, cultivés dans un milieu dépourvu de substance stimulante ne donnent pratiquement pas de cal, mais produisent des méristèmes qui évoluent pour donner, soit des bourgeons, soit des racines.

Le 2.4-D induit une prolifération de la zone génératrice des nervures qui produit ainsi du xylème et du phloème qui viennent s'ajouter aux formations cribrovasculaires préexistantes. En outre, sur le côté des

nervures on voit s'organiser des méristèmes radiculaires généralement mal individualisés. Certaines cellules des nervures et du mésophylle subissent enfin une transformation hyperhydrique.

La kinétine provoque également la prolifération des tissus situés à la périphérie des nervures, mais cette prolifération est suivie de la différenciation de nodules cribrovasculaires.

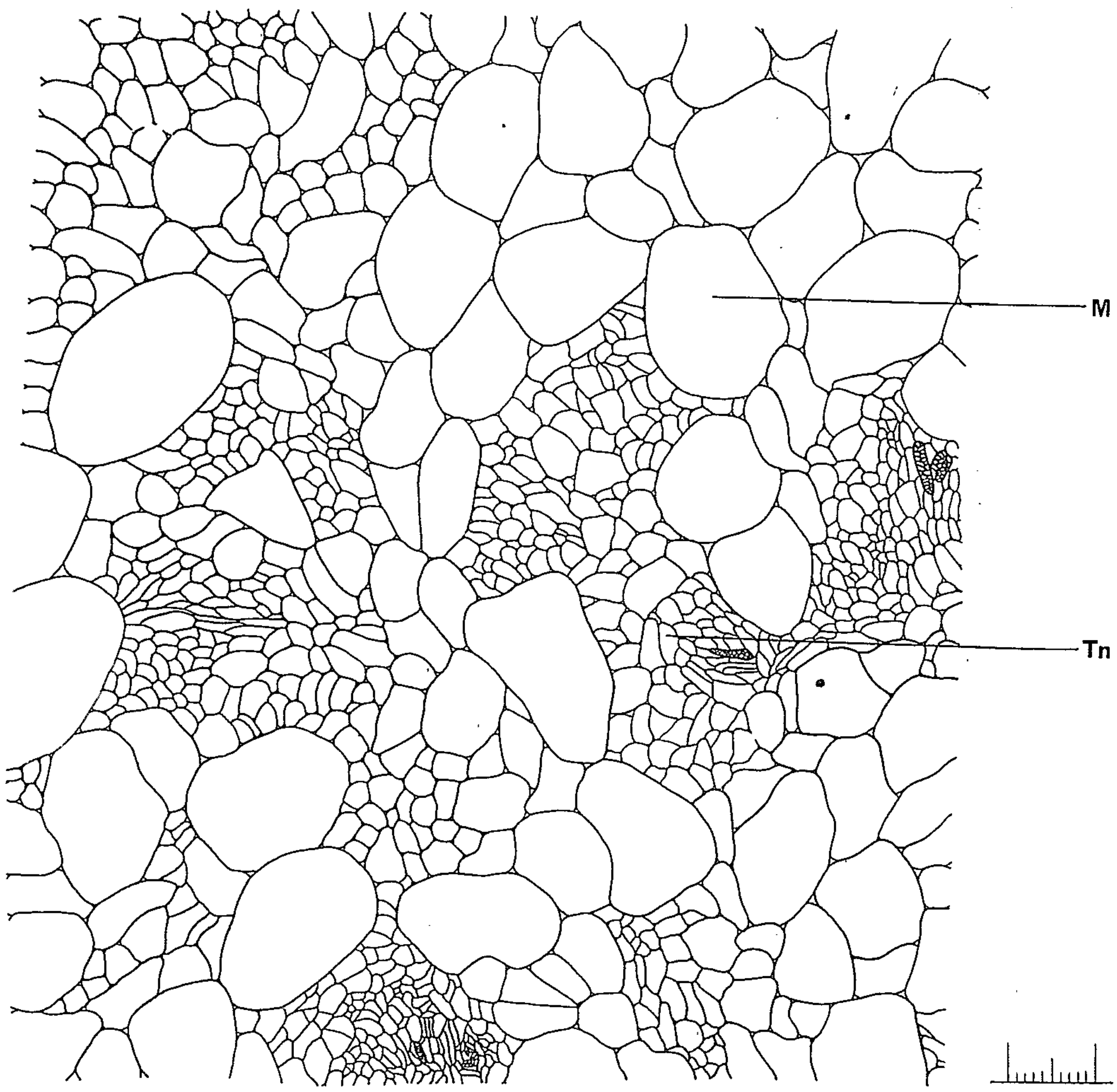


Fig. 3. — Détail de la prolifération du mésophylle d'un fragment de feuille d'Endive ayant été cultivé, pendant un mois, en présence d'acide β-indolylacétique (10^{-6}) et de kinétine (10^{-6}).

M, mésophylle; Tn, tissu néoformé.

L'AIA détermine, comme le 2.4-D, la prolifération de la zone génératrice des nervures et comme la kinétine celle des tissus situés à la périphérie de celles-ci, mais il ne produit pas de différenciation de formations cribrovasculaires.

Lorsqu'on associe les substances deux à deux les réactions sont plus intenses, mais présentent généralement les mêmes caractères généraux.

Si l'on associe le 2.4-D et la kinétine on observe une transformation hyperhydrique très intense ainsi qu'une prolifération importante des nervures (*fig.* 1), mais la formation des méristèmes radiculaires est inhibée.

L'association AIA-kinétine provoque une prolifération très intense des nervures qui donnent des nodules méristématiques au sein desquels se différencient d'abondantes formations cribrovasculaires (*fig.* 2). Sous l'influence de ce mélange, le mésophylle réagit également. Certaines cellules s'accroissent en tous sens, tandis que d'autres se recloisonnent pour donner des massifs méristématiques au sein desquels se différencient de nombreux nodules cribrovasculaires (*fig.* 3).

(*) Séance du 4 novembre 1963.

ANTHROPOLOGIE. — *Les apophyses* geni, *étude anthropologique et classification.* Note (*) de M. **Jean-Louis Heim**, présentée par M. Louis Fage.

L'étude de 3 642 mandibules appartenant à la presque totalité des races humaines actuelles montre que les apophyses *geni* se présentent différemment suivant les types essentiels dont les proportions varient selon les races. Elles sont en particulier souvent rudimentaires ou même absentes chez les Noirs d'Afrique et d'Océanie. Chez les Néandertaliens, elles présentent le plus souvent une disposition particulière, mais s'observent par contre chez certains Préhominiens. Elles font défaut chez les Australopithèques.

Les apophyses *geni* (*spina mentalia*, P. N. A.) consistent généralement en trois ou quatre crêtes, épines ou tubercules situés sur la face linguale de la symphyse mandibulaire. Ces saillies, qui donnent attache aux muscles génioglosses en haut et aux muscles géniohyoïdiens en bas, ont été signalées dès les anciens anatomistes du XVIIIe siècle, mais leur nom (du grec γενειον, menton) ne fut prononcé qu'au tout début du XIXe siècle [1]. Depuis, elles furent à peine étudiées du point de vue anthropologique. Elles présentent cependant d'importantes différences qui sont d'ailleurs telles que les traités d'Anatomie sont loin de s'accorder sur leur description. Elles offrent en outre un intérêt du fait que divers auteurs les ont considérées comme propres à l'Homme et en rapport avec l'existence chez lui du langage articulé.

Nous avons entrepris l'étude de ces apophyses sur 3 642 maxillaires inférieurs des Collections du Musée de l'Homme de Paris, provenant pour leur presque totalité de races actuellement connues. Cet examen nous a permis d'établir une classification des différentes formes d'apophyses *geni* et de leurs dispositions en nous basant essentiellement sur les apophyses génioglosses. Cette classification se résume à six types fondamentaux divisés eux-mêmes en un certain nombre de sous-types qui font apparaître la variabilité dans la disposition des apophyses géniohyoïdiennes. Les six types principaux de notre classification se résument de la façon suivante :

1° *Type I.* — Les apophyses génioglosses sont inexistantes, ou bien elles sont représentées par une ou deux empreintes à peine rugueuses, ou encore par une ou deux dépressions ou fossettes.

2° *Type II.* — Les apophyses *geni* consistent en une crête verticale et médiane, parfois divisée en deux parties, l'une supérieure, l'autre inférieure.

3° *Type III.* — Les apophyses génioglosses sont différenciées en crêtes doubles, verticales ou obliques. Trois dispositions sont à considérer :

A. Les crêtes génioglosses sont verticales et parallèles entre elles;

B. Les crêtes génioglosses sont obliques en haut et en dedans;

C. Les crêtes génioglosses sont obliques en haut et en dehors.

4° *Type IV.* — Les apophyses génioglosses sont tuberculées. Ces tubercules ainsi constitués peuvent être :

A. soit peu saillants;

B. soit soudés en une masse unique qui surmonte la partie géniohyoïdienne;

C. soit nettement saillants.

5° *Type V.* — Les apophyses génioglosses sont différenciées en épines.

6° *Type VI.* — Les apophyses *geni* sont soudées entre elles et constituent une éminence unique, généralement trilobée, appelée « tubercules condensés ».

Les types appliqués à l'ensemble des sujets que nous avons examinés ne présentent pas la même fréquence selon les races ou plus exactement les groupes géographico-raciaux. Notre étude a permis les constatations suivantes :

1° Il existe une certaine homogénéité dans la distribution et la répartition des apophyses *geni* pour toutes les races blanches européennes : les formes à deux crêtes génioglosses et à une crête intergéniohyoïdienne (type III A), ainsi que celles où les apophyses *geni* supérieures sont différenciées en tubercules plus ou moins développés (type IV A et B), sont nettement dominantes.

2° En Asie, la répartition et la fréquence des types géniens ont fourni des résultats différents pour les zones ethniques considérées. Les types à trois crêtes verticales (III A) et à pointes (V) dominent nettement chez les Jaunes asiatiques (43,9 %) et les Indonésiens (44,2 %), alors que seul le premier type est important chez les races blanches d'Asie occidentale (35 %) pour qui le type V présente une fréquence faible (6,6 %), ce qui est un caractère européen. Quant aux Indiens, leur grande complexité raciale qui offre au sein d'une même zone géographique des éléments des races blanche, jaune et noire, conditionne très nettement les caractères des apophyses *geni*. Par exemple, le type I où ces apophyses sont inexistantes, augmente légèrement (9,2 %) par rapport aux Indonésiens (3,4 %) et aux Japonais (4,2 %). Il s'agit là d'un caractère négroïde. Néanmoins, c'est le type à trois crêtes verticales qui domine (22,7 %) (caractère des races blanche, jaune et noire). Enfin l'influence des éléments négroïdes est surtout nette pour les types où les apophyses génioglosses sont des tubercules saillants (IV C) et des pointes (V), dont la fréquence est intermédiaire entre les Jaunes (valeurs fortes) et les Noirs (valeurs faibles).

3° En Amérique du Nord, au Mexique, au Pérou et en Bolivie, le type V tout d'abord (36 %), puis en second lieu le type III A (22 %) dominent largement les autres types qui sont peu représentés. Les Esquimaux offrent à cet égard de fort points communs avec les Jaunes asiatiques, à quelques détails près. Quant aux Antilles et au reste de l'Amérique du Sud (Brésil, Guyanes, etc.), la présence d'éléments négroïdes

tend à diminuer la fréquence du type à pointes (V) qui s'abaisse pour atteindre celle du type III A (22 %), alors que le type I, dépourvu d'apophyses, tend au contraire à augmenter (6 %).

4° De tels caractères négroïdes modifient la fréquence des types géniens des populations africaines de race blanche et y entraînent une diminution nette du type à trois crêtes verticales (III A) ainsi qu'une augmentation du type I. La prédominance de ce dernier type est particulièrement nette chez les Noirs d'Afrique (24 %) et plus spécialement encore semble-t-il chez les Abyssins (40 %). Par contre, à Madagascar, on observe une hausse notable du type à pointes (16,8 %) due à la présence dans l'île d'un fort contingent d'éléments de race jaune. L'Afrique, contrairement à l'Europe et à l'Asie, présente donc une grande hétérogénéité dans la répartition des apophyses *geni*.

5° Cette même hétérogénéité se retrouve encore plus nettement dans le monde océanien où chaque région, chaque archipel voire chaque île, constituent presque autant d'éléments différents sur le plan ethnique.

Ces constatations nous permettent donc d'admettre que :

1° chez les races blanches, c'est le type à trois crêtes verticales (III A) qui l'emporte, alors que la fréquence des types à pointes (V) est le plus souvent très faible;

2° les races jaunes et les Amérindiens montrent une dominance incontestable des types V et III A;

3° enfin, les apophyses *geni* des races noires sont généralement peu marquées, ce qui se traduit par une tendance caractéristique à en faire défaut.

Les recherches qui précèdent nous ont incité à rechercher dans quelle mesure ces apophyses, attribuées exclusivement à l'Homme, peuvent se rencontrer chez nos ancêtres du Paléolithique.

De l'ensemble de nos observations sur les Hominidés fossiles, nous avons pu conclure qu'il existe chez eux trois grandes dispositions géniennes :

1° Une disposition archaïque où les apophyses proprement dites font défaut et où la région postérieure de la symphyse mandibulaire évoque dans l'ensemble la structure simienne (Australopithèques, Atlanthrope et *Homo heidelbergensis*). Cependant il existe des Préhominiens dont la zone génienne semble nettement plus évoluée et présente des apophyses *geni* incontestables, peu différentes de celles de l'Homme moderne, mise à part la conformation générale de la région symphysaire (Sinanthrope et Méganthrope).

2° Une disposition néandertalienne qui apparaît très tôt avec les mandibules d'Ehringsdorf et de Montmaurin, se réalisera pleinement pour l'ensemble des Néandertaliens européens. Cette disposition consiste essentiellement dans la persistance d'un *planum alveolare* se terminant en arrière et en bas par un torus supérieur. La zone génioglosse s'étend large-

ment en dessous de celui-ci et se continue en bas jusqu'au torus inférieur; ce dernier s'interrompt à ce niveau pour former une dépression occupée par la région géniohyoïdienne. Un tel dispositif semble particulièrement fréquent chez les Néandertaliens d'Europe sans s'appliquer cependant à leur ensemble.

3° La disposition génienne actuelle avec différenciation nette d'apophyses *geni*, compte tenu de la variabilité des hommes modernes, apparaît dès le Paléolithique supérieur. Une telle morphologie ne semble pratiquement pas s'écarter de celle des types actuels.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(*Laboratoire d'Anthropologie du Musée de l'Homme* et *Institut de Paléontologie humaine de Paris.*)

CYTOLOGIE. — *Détermination sur le vivant du poids sec total de noyaux de fibroblastes normaux cultivés* in vitro. Note (*) de M. **Roger Bassleer**, présentée par M. Robert Courrier.

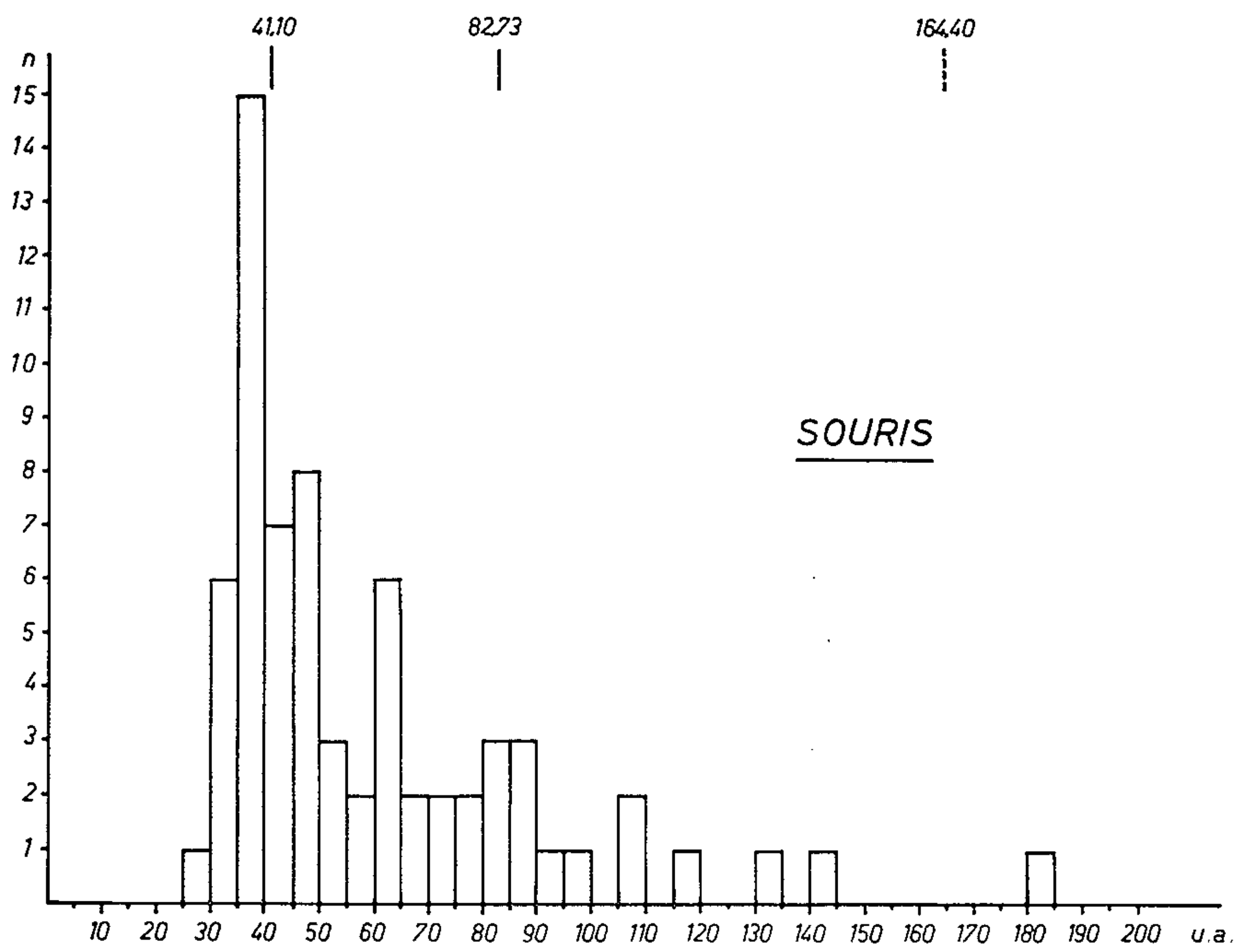
Le poids sec total du noyau de fibroblastes normaux de Souris et de Poulet a été déterminé sur le vivant à l'aide du microscope interférentiel de type Baker. Les résultats indiquent l'existence d'une augmentation du poids sec nucléaire au cours de l'interphase.

Grâce au microscope à interférence, il est possible de déterminer le poids total des substances autres que l'eau (poids sec) dans des cellules ou parties de cellules vivantes ou fixées. Le principe de la méthode a déjà été décrit en détails [notamment par Davies et coll. ([1])]. Rappelons brièvement que le microscope à interférence Baker permet de réaliser des mesures très précises, notamment à l'aide de son oculaire « half shade », lorsqu'on travaille en lumière monochromatique (5 460 Å). Le poids sec total correspondant à l'aire de projection nucléaire de fibroblastes vivants a été déterminé par cette méthode ; les résultats sont exprimés ici en unités arbitraires ; pour arriver à des valeurs absolues en grammes, il faut multiplier chaque valeur individuelle par 10^{-12} et ajouter un terme de correction, souvent petit, tenant compte de l'épaisseur cellulaire car les mesures ont été faites dans un milieu salin et non dans l'eau. Cependant, selon Davies ([1]), si l'on veut estimer le teneur d'un noyau en protéines, il est plus exact de négliger cette correction. Nos mesures ont porté sur le noyau de fibroblastes de Souris et de Poulet, cultivés sur lamelle et lame de Maximow en l'absence de plasma, dans un milieu nutritif contenant du sérum de Coq, de Poulain ou de Veau, de l'extrait embryonnaire de Poulet et du liquide de Tyrode-glycosol. Pour les mesures au microscope interférentiel, la lamelle portant les cultures a été soigneusement lavée dans du liquide de Tyrode-glycosol à 37°C puis scellée à la paraffine sur une lame spéciale mise au point par Chèvremont ([2]) et munie d'une petite chambre remplie de liquide salin isotonique. Dans ces conditions, les cellules, maintenues à 37°C, restent vivantes pendant des heures et continuent à se diviser. Nos mesures ne tiennent pas compte du matériel nucléolaire ni de la couche de cytoplasme située au-dessus et en dessous du noyau car cette couche est très mince dans le cas de nos cellules fortement étalées.

Dans l'histogramme présenté ici, nous avons rassemblé les valeurs obtenues pour 68 noyaux de fibroblastes de Souris mesurés individuellement. On peut y distinguer trois classes de noyaux : la première correspond à une valeur moyenne de 41,10 unités arbitraires, la deuxième à une moyenne de 82,73 unités soit pratiquement le double de la moyenne observée pour la première classe. Quelques noyaux, beaucoup plus rares, ont un poids sec total dépassant 110 unités; des dosages cytophotométriques après réaction de Feulgen, actuellement en cours, montrent que

ces derniers noyaux sont anormaux car ils sont octoploïdes du point de vue des acides désoxyribonucléiques.

Des mesures similaires réalisées dans 120 noyaux de fibroblastes de Poulet montrent aussi l'existence de deux classes de noyaux; la plus importante comporte 103 noyaux et sa moyenne est de 20,65 unités arbitraires. Cette valeur exprimée en grammes et après correction est de $22,82.10^{-12}$ g; pour réaliser ce calcul, nous avons estimé l'épaisseur nucléaire à 3 μ, valeur approximative souvent admise pour ces cellules [(1), (3)]. Des résultats du



Poids sec total du noyau de fibroblastes de Souris normaux.

68 noyaux vivants ont été dosés individuellement. En abscisses, poids secs exprimés en unités arbitraires (*voir* texte); en ordonnées, nombre de cellules correspondant à chacune des classes de noyaux. La moyenne pour chacune des deux premières classes est une valeur observée; celle de la troisième classe a été obtenue en multipliant par 4 la moyenne de la première classe.

même ordre de grandeur ont été obtenus par d'autres auteurs [(1), (4)] pour le même matériel.

Nous avons aussi mesuré le poids sec total de noyaux (fibroblastes de Poulet) provenant de mitoses s'étant déroulées sous nos yeux ; 2 h 30 mn à 6 h après la télophase, les noyaux reconstitués ont un poids sec de 16,15 à 20 unités arbitraires ; ils appartiennent donc à la première classe de noyaux. On peut en déduire que celle-ci correspond à des noyaux n'ayant pas encore commencé leurs synthèses préparatoires à la division. Dans ces cultures, des noyaux à teneur plus élevée se rencontrent en effet, dont le poids sec est voisin de 41,30 unités ; ces valeurs peuvent donc être considérées comme préprophasiques.

Les résultats de nos mesures sont en parfait accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs sur différents types cellulaires, généralement après fixation histologique [(5) à (8)] et selon lesquels le poids sec total du noyau, c'est-à-dire en fait sa teneur en protéines, double pendant l'interphase, lors de la préparation à la mitose. La technique utilisée ici revêt un intérêt particulier, du fait qu'elle est appliquée à l'étude de cellules vivantes en parfait état.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) H. G. DAVIES, M. H. F. WILKINS, J. CHAYEN et L. F. LA COUR, *Quart. J. microsc. Sc.*, 95, 1954, p. 271-304.

(2) M. CHÈVREMONT, *Bull. Micr. appl.*, 3, 1953, p. 110-111.

(3) R. BARER et D. A. T. DICK, *Exper. Cell Res.*, suppl. 4, 1957, p. 103-135.

(4) A. J. HALE, *Proc. Roy. physic. Soc. Edinburgh*, 24, 1955, p. 44-48.

(5) B. M. RICHARDS, in *The Cell Nucleus*, Butterworths, London, 1960, p. 138-141.

(6) B. M. RICHARDS et A. BAJER, *Exper. Cell. Res.*, 22, 1961, p. 503-508.

(7) D. KILLANDER, C. RIBBING, N. R. RINGERTZ et B. M. RICHARDS, *Exper. Cell Res.*, 27, 1962, p. 63-69.

(8) J. SEED, *Nature*, 198, 1963, p. 147-153.

(*Institut d'Histologie et Centre Anticancéreux, Université de Liège.*)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Le chant de cour chez les Grillons des genres* Gryllus *L. et* Teleogryllus *Chop.* (*Orthoptères, Ensifères*). Note (*)
de Mlle **Yveline Leroy**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude des signaux sonores d'appel sexuel d'une vingtaine d'espèces de Grillons [1], a permis de mettre en évidence, outre la spécificité des paramètres acoustiques de structure de ces émissions, certaines différences entre les chants d'appel sexuel des espèces des genres *Gryllus* L. et *Teleogryllus* Chop. [2]. Ces différences ont trait essentiellement à la composition rythmique des messages émis, qui simple et régulière dans le premier cas, est variée et complexe dans le second. Le répertoire acoustique des Grillons comporte en plus du chant d'appel, intense, de longue portée, émis par le mâle isolé, deux autres types de stridulations qui n'ont lieu qu'en présence d'un partenaire. Les chants de rivalité, brefs, intenses et peu variés ne retiendront pas ici notre attention. Quant aux chants de cour, de très faible intensité, émis irrégulièrement lors de la parade sexuelle, généralement très différents des chants d'appel, ils font l'objet de la présente étude, qui porte sur une quinzaine d'espèces de Grillons appartenant aux deux genres *Gryllus* L. et *Teleogryllus* Chop. On s'est demandé si les chants de cour de ces deux groupes d'espèces présentaient les mêmes caractères de spécificité et d'opposition générique que les chants d'appel, tendant aïnsi à confirmer l'éloignement phylogénique de ces deux genres. L'ensemble des résultats semblent le démontrer.

Gryllus (*fig.* A, B et C). — Chez ces Grillons, le chant de cour présente différentes modalités, mais deux types d'émissions sont toujours à l'origine de ce chant. Il s'agit d'émissions de sons produits par friction douce des élytres et de cliquetis résultant de chocs entre les élytres. Les mouvements de friction donnent naissance à des phonatomes (= unités sonores) très brefs, les dents de l'extrémité interne de la râpe étant les seules frottées. Les cliquetis d'élytres, secs et brefs, sont des bruits de type transitoire, apparaissant comme tels sur les sonagrammes (*fig.* B) et dont l'énergie est relativement homogène pour toute la plage des fréquences couvertes.

Cas de Gryllus campestris *L.* (*France*) (*fig.* A et B). — Chez cet Insecte, le chant de cour comprend des cliquetis espacés de 0,2 à 0,4 s (*fig.* B). Dans certains cas, des séries de 6 à 10 phonatomes sont émis en alternance avec les cliquetis (*fig.* A).

Cas d'un Grillon brésilien originaire de Sao-Paolo (*fig.* C) (*G. assimilis* ? Fabr.). — Les cliquetis sont espacés de 0,1 à 0,2 s. Entre eux sont parfois émis des groupes de 3 à 10 phonatomes très brefs. Le chant de cour peut aussi ne comprendre que des séries de phonatomes émis, soit en groupe de 8 à 10 comme dans le chant d'appel, soit par train de 20 à 40 d'une

manière plus typique. Le chant de cour d'autres Grillons du genre *Gryllus* présente le même caractère essentiel, à savoir : l'alternance de séries de phonatomes et de cliquetis élytraux. Ceci a été vérifié chez les espèces suivantes : *G. bimaculatus* de Geer (Côte-d'Ivoire et Indochine); *G. bermu-*

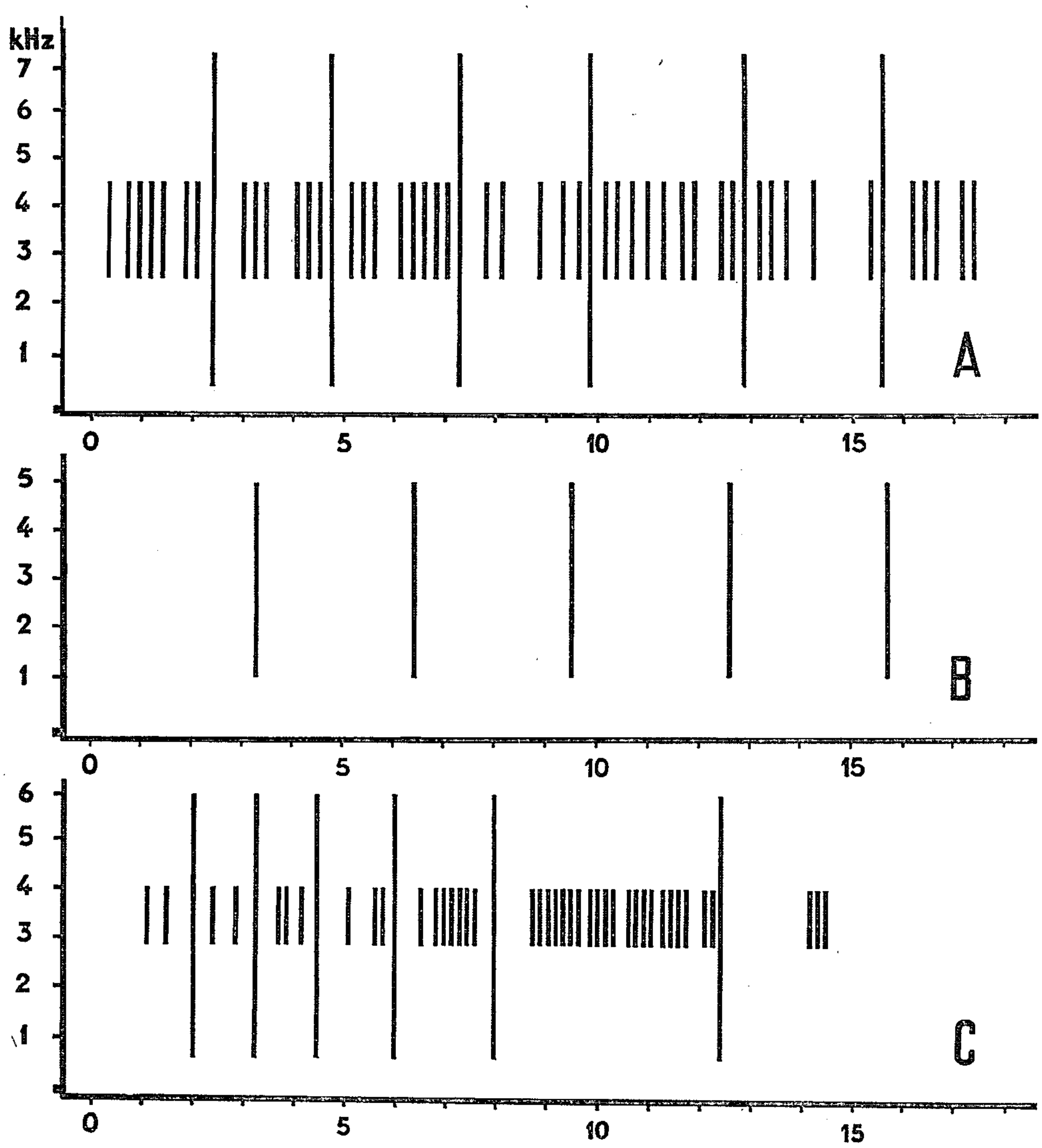


Fig. A et B : Différents aspects du chants de cour de *G. campestris* L. A, alternance de cliquetis et de phonatomes en série; B, cliquetis seuls. — Fig. C : Chant de cour d'un Grillon brésilien, cliquetis et phonatomes sériés en alternance.

densis Caud. (Hamilton, îles Bermudes); *G. peruviensis* Sauss. (Pachacamac, Pérou); *G. capitatus* Sauss (Lima, Pérou); *G. argentinus* Sauss. (Tandil, Argentine); un Grillon des monts Itatiaia (Brésil); diverses souches de *G. assimilis* Fabr. (Jamaïque, Vénézuela, Riberâo Preto du Brésil); *G. mexicanus* Sauss. (Floride, U. S. A.). Des modifications spécifiques existent entre les chants de cour de ces différentes espèces, elles ont trait

au mode de répartition des cliquetis et des sons, à la durée des phonatomes et à la fréquence.

TELEOGRYLLUS (*fig.* D et E). — A l'inverse de ce qui se présente chez les espèces du genre *Gryllus*, il n'a pas été observé de cliquetis élytraux dans le chant de cour des espèces de *Teleogryllus* étudiées jusqu'à ce jour. L'alternance « cliquetis-sons » ne semble pas exister dans le genre *Teleogryllus*. Mais des modulations d'amplitude liées à des variations de rythme

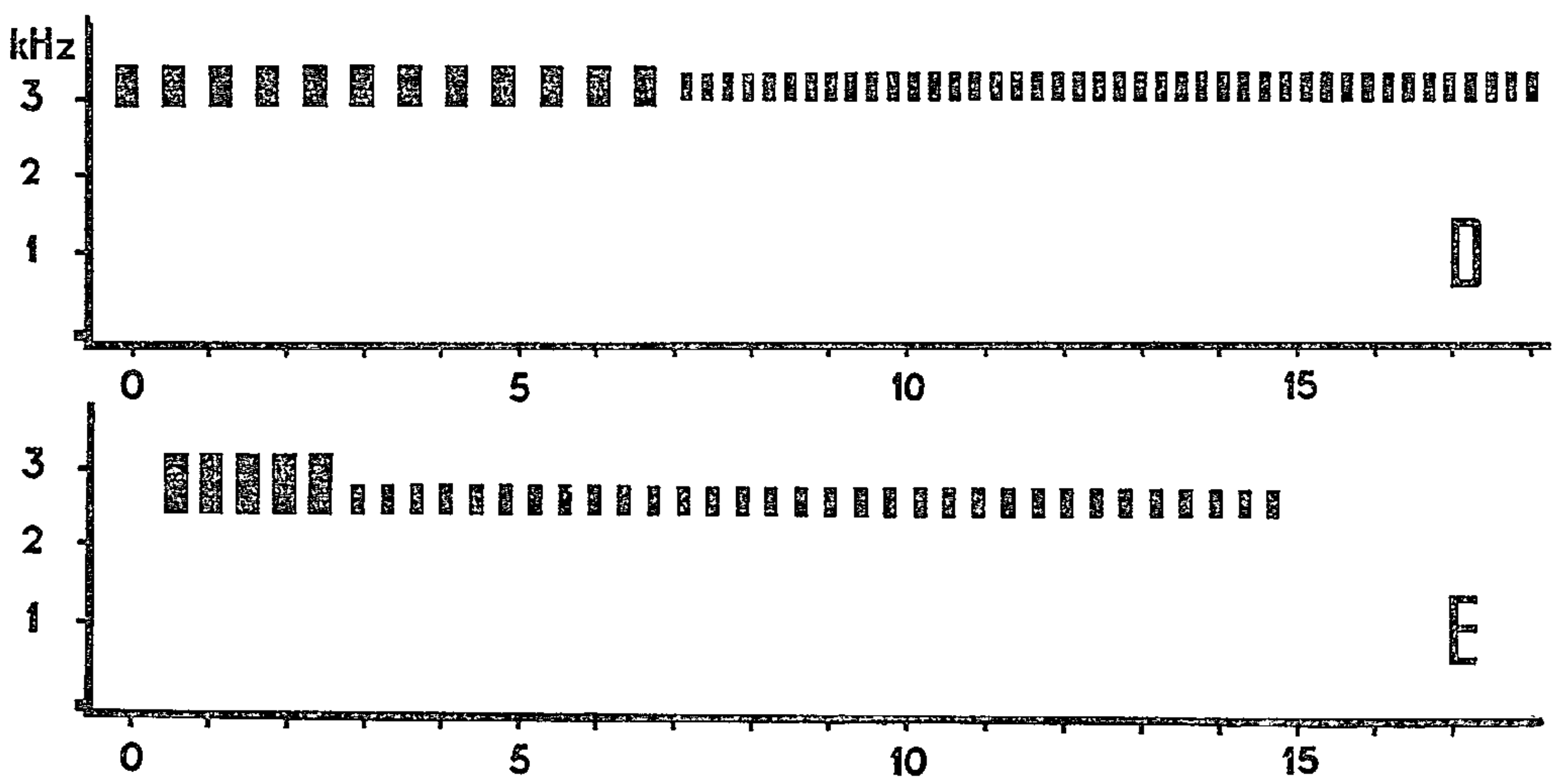


Fig. D : Chant de cour de *T. commodus* Walk., le motif débute par une cellule rythmique brève, composée de phonatomes longs et sonores, elle se continue par une série (partiellement représentée sur le schéma) de phonatomes brefs et de faible amplitude. — Fig. E : Chant de cour de *T. posticus* Walk., des modulations d'intensité liées à des variations de rythme caractérisent ici aussi le chant de cour. (En abscisse : temps en 0,1 s; en ordonnée : fréquence en kilohertz).

semblent caractériser les chants de cour de ce second genre. En voici quelques exemples :

Cas de Teleogryllus commodus Walker (Australie, Adélaïde) (*fig.* D). — Le chant de cour comprend une cellule rythmique de 5 à 7 phonatomes longs et intenses, suivie d'une longue série généralement ininterrompue de phonatomes brefs et de faible amplitude.

Cas de Teleogryllus posticus Walker (Afrique, Yaoundé) (*fig.* E). — Ici encore le chant de cour comporte deux types de cellules rythmiques : la première composée de phonatomes longs et intenses, la seconde résultant de la succession de 20 à 40 phonatomes brefs et de faible amplitude. Parfois, un intervalle sépare les différents types de cellules rythmiques. De telles modulations d'amplitude et de rythme se retrouvent dans le chant de cour d'autres espèces de *Teleogryllus*, par exemple : *T. leucostomus* Serv. (Afrique, Kissidougou); *T. oceanicus* Le Guillou (Tahiti); *T. mitratus* Burm. du Japon.

Cette étude sur la configuration des chants de cour de Grillons apporte une justification à l'éclatement du genre *Gryllus* proposé par Chopard en 1961, du moins en ce qui concerne la séparation des espèces des genres *Gryllus* (s. s.) et *Teleogryllus*. Entre ces deux groupes d'espèces, les différences, actuellement connues, se résument comme suit : appareil copulateur : avec pseudépiphalle étalé chez le genre *Gryllus*, complètement refermé dans le genre *Teleogryllus* (2); comportement de cour et copulation : plus lents et différents dans le genre *Teleogryllus* (selon Alexander) d'après des observations sur un Grillon australien (3); signaux sonores d'appel sexuel : avec un rythme plus complexe et plus varié chez les *Teleogryllus* (1); chants de cour comprenant en alternance cliquetis et sons dans le genre *Gryllus*, avec des modulations d'amplitude en fonctions du rythme dans le genre *Teleogryllus*.

Par ailleurs, l'étude comparée des chants d'appel et des chants de cour montre que la spécificité morphologique des premiers est bien plus accentuée que celles des seconds. Ceci pourrait expliquer que, dans la nature, où le rapprochement des sexes est essentiellement tributaire des appels sexuels sonores des mâles, les hybridations interspécifiques sont rares; alors qu'au laboratoire, où les individus devant être croisés, sont mis directement en contact (sans avoir été soumis à l'effet sélectif du chant d'appel), certaines hybridations sont possibles, tant parmi les espèces du genre *Gryllus* L. [(4) à (7)] que du genre *Teleogryllus* Chop. (8). A cet égard, il doit être confirmé qu'aucun croisement n'a pu être obtenu entre les espèces des deux genres, par défaut d'accouplement. Ainsi la valeur réactogène du chant de cour serait limitée à un cercle d'espèces voisines. Une étude du rôle de ce message sonore dans la parade sexuelle est en cours, elle tendra à préciser, entre autres, les limites sémantiques interspécifiques de ce signal acoustique.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) Y. LEROY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2706.
(2) L. CHOPARD, *Revista Espan. de Entom.*, 37, 1961, p. 267.
(3) R. D. ALEXANDER, *Syst. Zool.*, 2, n° 2, 1962, p. 53.
(4) G. COUSIN, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 81, 1956, p. 247.
(5) G. COUSIN, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 86, 1961, p. 500.
(6) R. D. ALEXANDER, *Ann. Entom. Soc. Amer.*, 50, n° 6, 1957, p. 584.
(7) R. S. BIGELOW, *Can. J. Zool.*, 38, 1960, p. 509.
(8) Y. LEROY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 268.

(*Laboratoire de Biologie animale,
S.P.C.N., 12, rue Cuvier, Paris 5e
et Laboratoire de Physiologie acoustique,
I. N. R. A., Jouy-en-Josas.*)

BIOLOGIE. — *Étude anatomique de l'évolution de greffons hétéroplastiques de paroi du corps chez quelques Lombriciens.* Note (*) de M. **Pierre Valembois**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons greffé des fragments de paroi du corps de *Dendrobæna rubida subrubicunda* Eisen et d'*Allolobophora caliginosa* Dugès sur *Eisenia fœtida* Savigny. Les opérations sont réalisées sur des Lombriciens adultes. Le greffon est prélevé dans la région dorsale de l'animal deux segments en arrière du clitellum. Il s'étend longitudinalement sur cinq segments et sa largeur est sensiblement égale au tiers de la circonférence de l'animal.

L'étude microscopique des greffons a montré qu'ils se résorbaient au bout d'un certain temps et qu'à leur place une nouvelle paroi du corps régénérait à partir du porte-greffe. Les deux phénomènes se déroulent sans que leur antagonisme provoque une rupture des tissus en remaniement.

C'est seulement trois à quatre jours après l'opération qu'on observe les premiers phénomènes de dégénérescence du greffon. Antérieurement à cette époque, on constate simplement une fermeture de la plaie par étirement de l'épiderme du porte-greffe et formation d'un tissu cicatriciel d'origine cœlomique. Comme dans toute cicatrisation les éléments cellulaires lésés au cours des manipulations opératoires sont phagocytés. Les premières manifestations de la réaction d'incompatibilité consistent en une production intense de cœlomocytes. Ces cellules vont pénétrer à l'intérieur du greffon et bientôt les phénomènes de résorption vont commencer. On observe d'abord une dégénérescence de la musculature longitudinale du transplant, directement en contact avec le liquide cœlomique du porte-greffe. La rapidité avec laquelle elle s'effectue, particulièrement chez les greffons de *Dendrobæna*, ne peut s'expliquer par une simple phagocytose, si active soit-elle. Il s'y ajoute probablement des phénomènes de lyse humorale. Des processus analogues président à la dégénérescence de l'épiderme, puis de la musculature circulaire. Dès le début, on observe un épaississement des cloisons conjonctives, ce qui semble correspondre à une dissociation partielle des fibres collagènes. La trame collagène est ensuite progressivement résorbée, mais est le dernier constituant à disparaître.

Avant que ne soit achevée la dégénérescence des tissus du greffon, les phénomènes de régénération ont commencé. Huit à dix jours après l'opération, en même temps que l'ancien épiderme dégénère, un nouvel épiderme s'édifie. Il est formé de cellules indifférenciées provenant de cellules basales émigrées du porte-greffe. Ces cellules vont se multiplier mais elles n'acquerront leur structure définitive de cellules glandulaires ou de revêtement que beaucoup plus tard. Les musculatures se reconstituent comme au cours de leur morphogenèse embryonnaire (Baburina, 1950).

Les myofibrilles s'édifient dans des territoires cellulaires provenant du porte-greffe. Un lacis de fibrilles amœbocytaires déposées sur la trame conjonctive en dégénérescence guide la régénération du collagène. Pour cette raison, deux mois après l'opération, à l'exception de l'ancien tissu cicatriciel où la trame conjonctive montre un cloisonnement irrégulier, la paroi dorsale régénérée présente un aspect normal.

Les phénomènes de dégénérescence du greffon et de reconstitution de la paroi du corps par le porte-greffe sont sensiblement identiques dans les deux combinaisons hétéroplastiques étudiées. Cependant, les tissus d'un greffon de *Dendrobæna* dégénèrent plus précocement et plus rapidement que ceux d'un greffon d'*Allolobophora*; la régénération commence également plus tôt : elle serait donc conditionnée par la dégénérescence des structures anciennes. Nous avons recherché quelles étaient les causes de la survie plus ou moins grande des greffons. L'observation comparée d'homogreffes chez *Dendrobæna* et chez *Allolobophora* nous a permis d'élucider l'un de ces facteurs. Tandis que chez *Allolobophora* les homogreffons conservent leur intégrité, chez *Dendrobæna* ils subissent un commencement d'attaque, en particulier de la musculature longitudinale. Le collagène du greffon chez *Dendrobæna* se gonfle, se dissocie partiellement et laisse s'infiltrer par diapédèse de très nombreux phagocytes. Nous avions déjà remarqué que dans les hétérogreffes de *Dendrobæna* sur *Eisenia*, le collagène du greffon était complètement résorbé dix jours après l'opération, alors qu'il persiste plus de trois semaines dans l'hétérotransplant d'*Allolobophora*. Le collagène semble donc jouer un rôle primordial dans l'évolution des greffons chez les Lombriciens et il paraît bien que ce soit une plus grande stabilité de ce constituant qui assure au greffon, dans l'hétérogreffe d'*Allolobophora* sur *Eisenia*, une plus grande survie.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) E. A. BABURINA, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 74, 1950, p. 611-614.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale du C. N. R. S.*
et *Laboratoire de Zoologie*
de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

BIOLOGIE. — *Les Huîtres et le calcaire.* Note (*) de M. **Gilbert Ranson**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'examen de productions anormales de la coquille des Huîtres : lames brunes et lames en contact avec les « chambres creuses » et d'autre part celui de la couche sous-musculaire, aragonitique, démontre le rôle fondamental de la matrice organique dans la dispersion et le mode cristallin du calcaire en son sein.

De nouvelles observations démontrent que les productions calcaires des Huîtres sont bien de véritables combinaisons organo-calcaires dans lesquelles la matrice organique joue le rôle fondamental, commandant la dispersion et le mode cristallin du calcaire, en son sein.

Lorsque pour des raisons accidentelles, des substances ou corps étrangers sont introduits entre le manteau et la couche sub-nacrée, chez les Huîtres, la nouvelle membrane de conchyoline sécrétée, ne possède pas, à l'endroit où se trouve la substance étrangère, sa constitution normale. Elle devient une lame brune apparemment non calcifiée. On pourrait croire qu'il s'agit d'une membrane périostracale. Il n'en est rien. L'examen microscopique montre qu'elle contient en son sein de nombreux cristaux de calcite. Si on la soumet à l'eau de Javel, elle est détruite et les cristaux sont libérés. Si nous faisons des prélèvements de cette lame brune, en nous rapprochant de la couche subnacrée normale avec laquelle elle est en parfaite continuité sur sa bordure, nous constatons que les cristaux de calcite en son sein, sont de plus en plus rares. A la limite la couche subnacrée reprend sa structure normale. Que s'est-il passé ? Lorsque la lamelle organique, matrice de la couche subnacrée, a été sécrétée, du mucus porteur de calcaire sécrété sous elle, s'est combiné à elle. Mais sa constitution moléculaire étant anormale le calcaire s'est isolé et a formé les cristaux en question. Il n'arrive jamais de phénomène semblable avec le périostracum. Il s'agit donc bien d'une membrane subnacrée anormale. Sur sa bordure, à mesure que sa structure se normalise, il se forme de moins en moins de cristaux, sa phase normale se calcifiant typiquement.

On peut dire que chaque fois qu'apparaissent des cristaux dans une formation calcaire, c'est que la constitution moléculaire de la matrice organique est anormale.

On trouve souvent, dans la coquille des Huîtres, des espaces creux où les couches subnacrées laissent entre elles un espace vide plus ou moins important. Si nous examinons la lame subnacrée qui recouvre une de ces « chambres », nous voyons que la surface en contact avec elle, a une constitution anormale. Ici ce ne sont pas de vrais cristaux que nous observons en son sein, mais de grosses granulations plus ou moins isolées, plus ou moins soudées. Ce n'est donc pas une lame brune qui a été formée,

ni une lame subnacrée normale; c'est de nouveau quelque chose de spécial. La matrice organique avait donc une structure moléculaire particulière et le mucus porteur de calcaire a formé, avec elle, une production spéciale. Immédiatement au-dessus et en continuité avec elle, les lames sub-nacrées suivantes, sécrétées en dehors du contact avec la « chambre » redeviennent normales.

Sous le muscle adducteur des valves, le manteau sécrète une lamelle subnacrée normale. Mais le muscle lui-même sécrète de plus, la superposant, une lamelle spéciale. La production qui en résulte est plus dure, plus brillante. A la décalcification, sous le microscope, on peut se rendre compte que la structure de la matrice organique de cette lame est différente. L'examen cristallographique de la couche sous-musculaire des deux valves de la coquille d'Huître montre que nous sommes en présence d'aragonite, alors que la couche subnacrée environnante est calcitique.

Avec ces faits nous ne pouvons pas trouver de plus belle démonstration du rôle fondamental de la matrice organique dans la formation et la constitution des productions calcaires. Ce sont les propriétés de la protéine dont elle est constituée qui sont en cause.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(*Laboratoire de Malacologie du Muséum d'Histoire naturelle, 55, rue de Buffon, Paris, 5e.*)

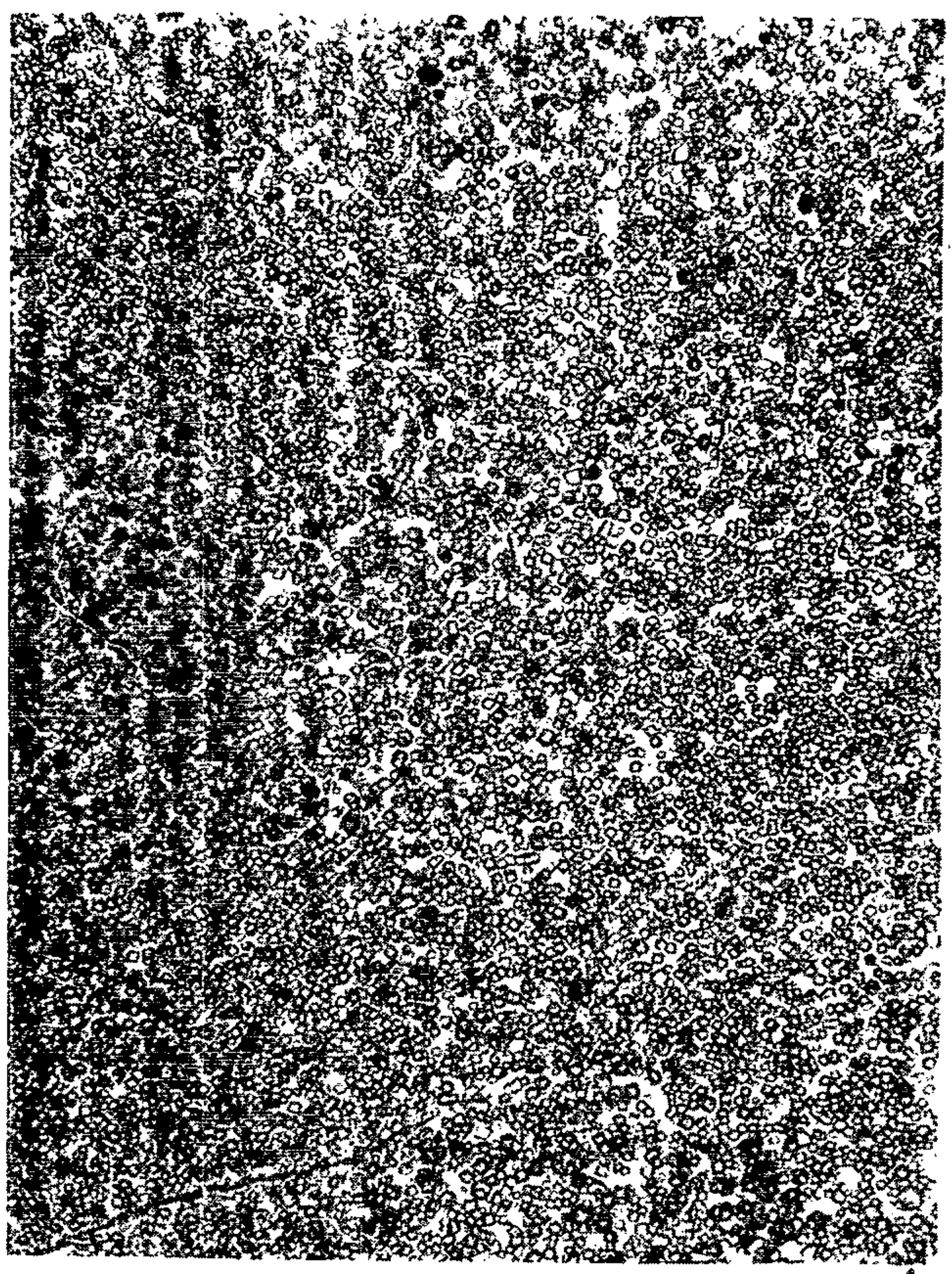
EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Très nombreux cristaux de calcite dans une portion de lame brune d'*Ostrea edulis* Linné (G × 150).

Fig. 2. — Lame brune d'*Ostrea edulis* Linné. Les cristaux de calcite sont de moins en moins nombreux à l'approche de la couche sub-nacrée (G × 150).

Fig. 3. — Lame brune d'*Ostrea edulis* Linné traitée par l'eau de Javel. Les cristaux de calcite sont libérés (G × 150).

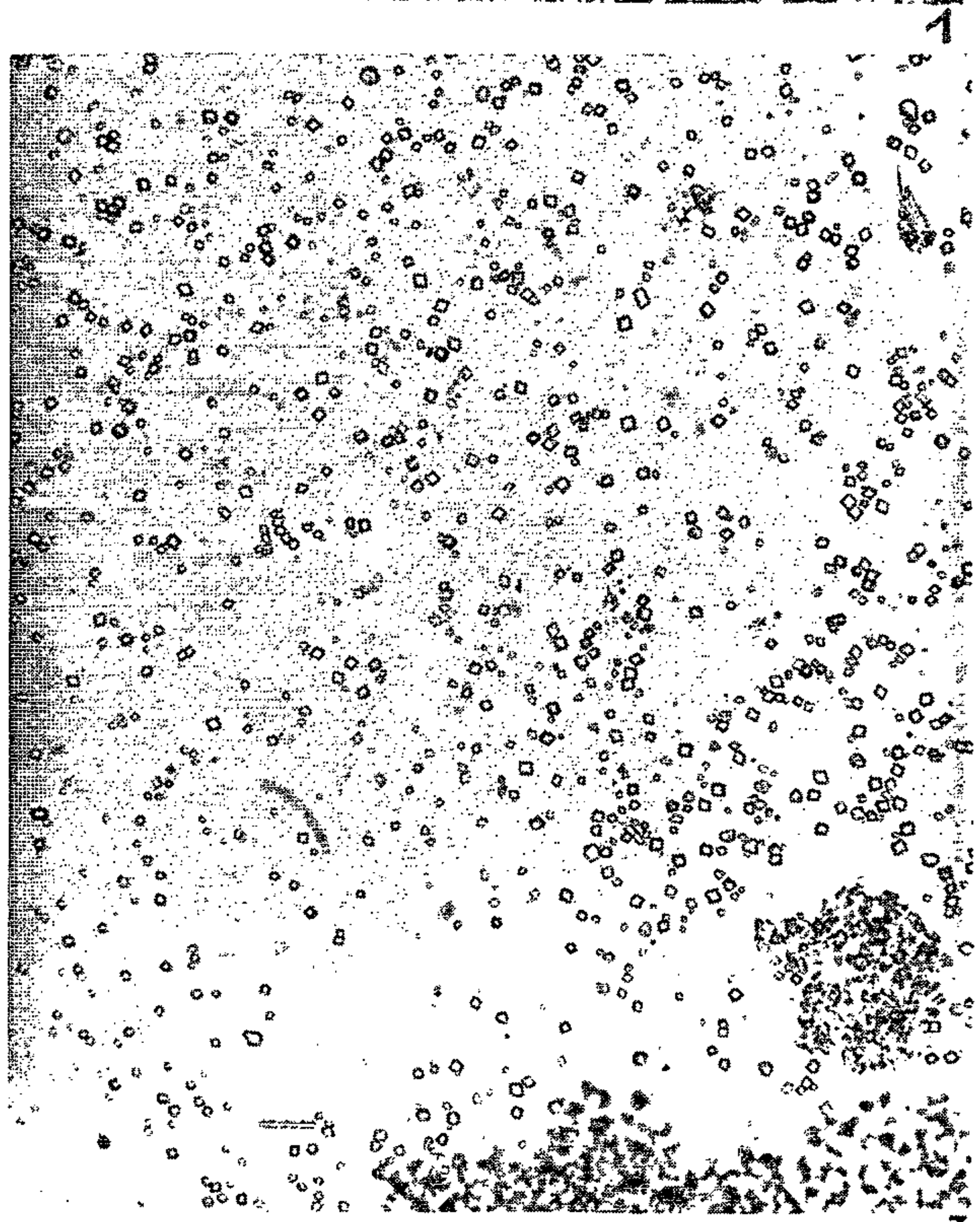
Fig. 4. — Matrice organique de prismes décalcifiés (colorée au bleu Poirier) d'*Ostrea edulis* Linné (G × 150).



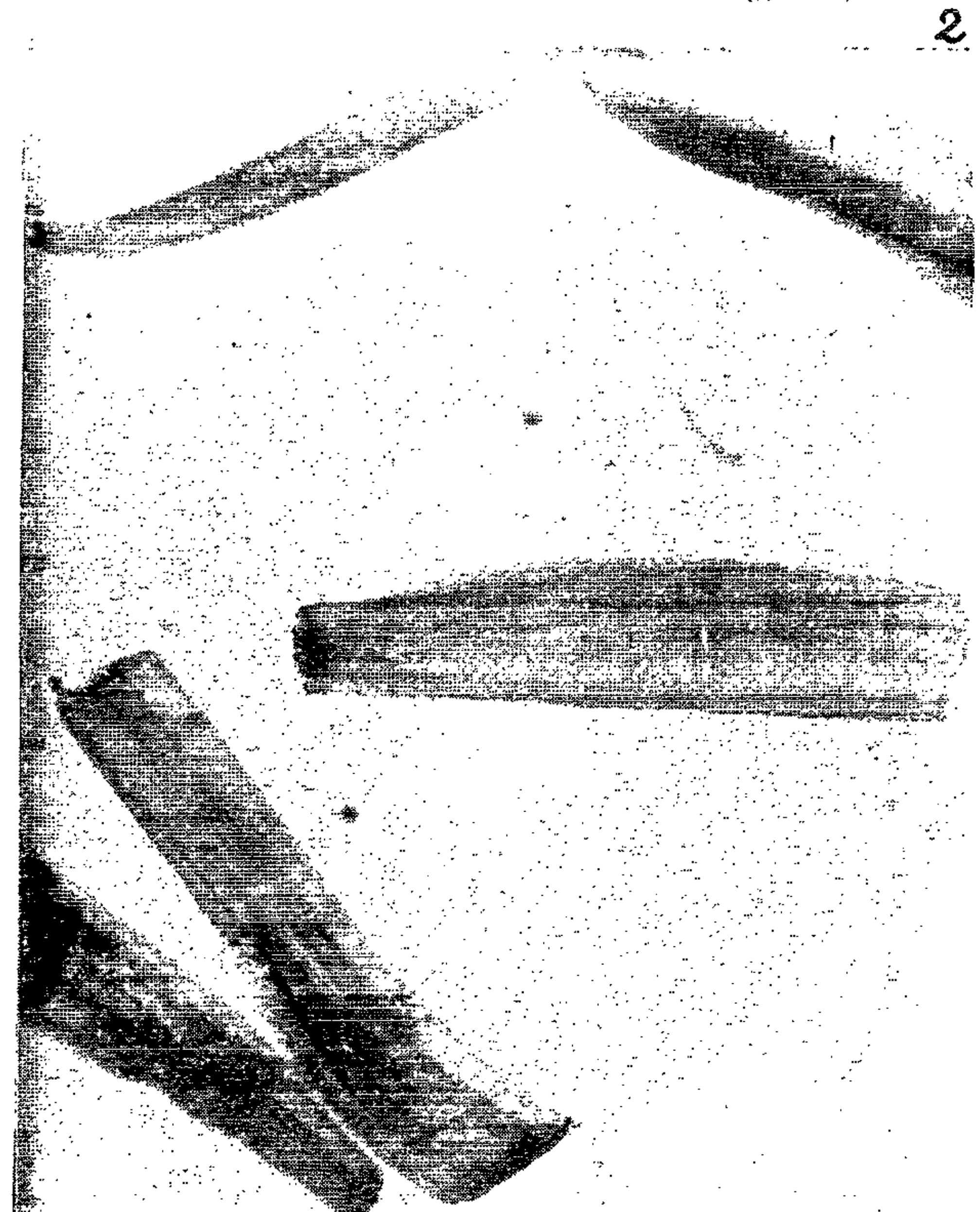
1



2



3



4

BIOLOGIE. — *Sur les différences sexuelles dans la structure des reins des jeunes Orvets* (Anguis fragilis *L.*). Note (*) de Mme **Jeanne Raynaud**, MM. **Albert Raynaud** et **Claude Pieau** [1], présentée par M. Jacques Tréfouël.

Depuis les observations initiales (1903) de Regaud et Policard [2] mettant en évidence le dimorphisme sexuel du rein des Ophidiens adultes, de nombreux auteurs ont décrit l'existence de différences sexuelles dans les reins de divers Reptiles; chez l'Orvet, Herlant [3] les a étudiées chez des adultes sacrifiés à différentes saisons.

Le stade auquel apparaissent ces différences sexuelles chez les jeunes Reptiles n'a pas été étudié par les auteurs précédents [seul Dornesco [6] mentionne leur existence chez le Lézard impubère]. D'autre part l'homologie des parties du rein hypertrophiées chez le mâle (le « segment sexuel » de Regaud et Policard) fait l'objet de discussions : il s'agit pour les uns [[2] à [7]] de la partie terminale ou sub-terminale du tube urinaire, et pour les autres [[8] à [10]] de canaux collecteurs. Nous avons essayé d'obtenir des précisions sur ces deux points en étudiant la structure des reins de très jeunes Orvets.

Notre matériel se compose de 20 jeunes Orvets (*Anguis fragilis*) des deux sexes pesant de 0,9 à 12 g et d'un grand nombre d'Orvets adultes; en outre, une étude embryologique du rein normal et du rein d'embryons traités au propionate de testostérone a été effectuée.

Chez les jeunes Orvets âgés d'un an, pesant environ 1 g, l'architecture du rein est semblable dans les deux sexes (*fig.* 1) : l'uretère (Ur.) descend longitudinalement dans le rein, près de sa face interne (ventrale); à intervalles à peu près réguliers (0,3 à 0,4 mm) des branches latérales partent de l'uretère, ce sont les canaux collecteurs (C. c.) qui s'avancent le long du bord interne du rein; dans ces canaux collecteurs s'abouchent une série de tubes étroits, rectilignes ou légèrement flexueux (T. r. m.) qui se dirigent vers le bord dorsal du rein, se recourbent et passent insensiblement au tube contourné; ces tubes rectilignes sont formés de cellules cubiques, basses, riches en mucus; nous les désignerons simplement dans ce travail par le terme de tubes rectilignes mucigènes, pour ne pas préjuger de leur homologie; ils s'élargissent à leur partie basale qui rejoint le canal collecteur; les cellules de ce dernier, comme celles de l'uretère ne contiennent que peu de mucus chez les mâles; elles en sécrètent davantage chez les femelles.

C'est chez les jeunes Orvets pesant environ 3 g que des différences sexuelles très nettes apparaissent dans la structure du rein : l'uretère et les canaux collecteurs qui en sont issus s'hypertrophient fortement (*fig.* 2 et 3); leurs cellules sont hautes, cylindriques, avec un noyau basal

surmonté d'un cytoplasme légèrement basophile, non mucipare; (parfois, il y a encore quelques gouttes de mucus dans la partie apicale des cellules); les canaux collecteurs sont en pleine croissance et leurs extrémités présentent des mitoses; ces canaux se ramifient dans un plan frontal, sur le bord interne (ventral) du rein. Les tubes rectilignes mucigènes qui s'ouvrent dans les canaux collecteurs présentent (*fig.* 2) une partie basale élargie, avec une paroi formée maintenant de cellules cylindriques dépourvues de mucus; le diamètre de ces tubes décroît au fur et à mesure qu'on se rapproche du bord dorsal du rein et corrélativement la hauteur de leur épithélium diminue progressivement : à la partie basale large fait suite une zone dans laquelle les cellules de la paroi sont un peu moins hautes mais chargées de mucus et enfin on arrive à une zone dans laquelle l'épithélium du tube est resté très bas et très riche en mucus (*fig.*2);

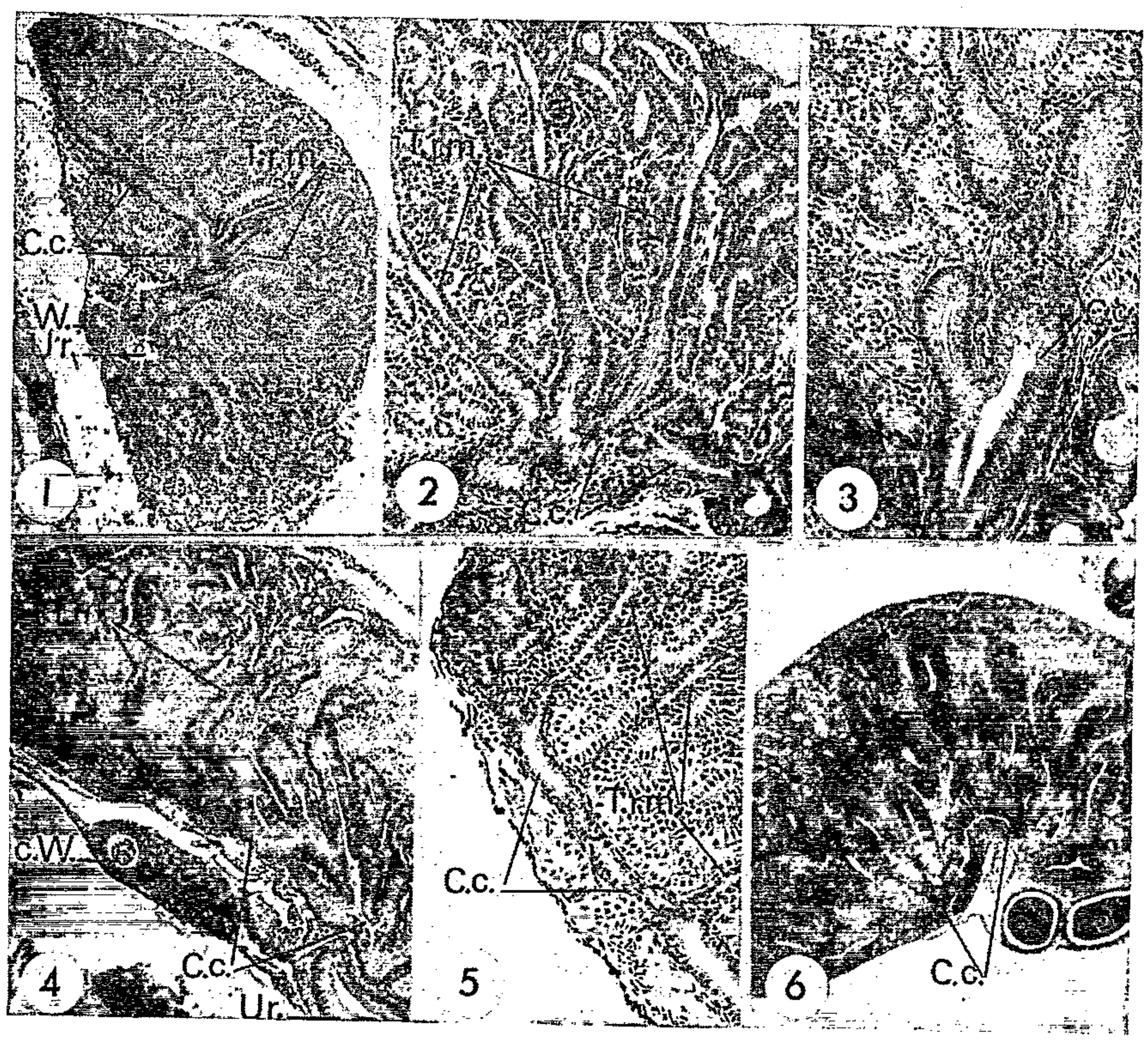


Fig. 1 à 6. — Coupes histologiques transversales de reins de jeunes Orvets (*Anguis fragilis*), au niveau d'un réseau de canaux collecteurs (C. c.) et des tubes rectilignes mucigènes (T. r. m.) qui en partent. 1 : Orvet mâle pesant 1,39 g (G × 42) (Ur, uretère et c. W., canal de Wolff). 2 et 3 : Orvets mâles de 3 g et de 3,6 g; hypertrophie des canaux collecteurs (*fig.* 2 et 3) et des tubes rectilignes mucigènes (*fig.* 2) (G × 79). 4 : Orvet mâle pesant 4,3 g; hypertrophie et ramification des canaux collecteurs (G × 42); 5 : Orvet femelle de 6,2 g; absence d'hypertrophie des canaux collecteurs et des tubes rectilignes mucigènes (G × 79); 6 : Orvet mâle de 6,1 g; les tubes rectilignes mucigènes hypertrophiés (« segment sexuel ») occupent une grande partie du rein; hypertrophie et sécrétion des canaux collecteurs et de l'uretère (G × 19).

l'hypertrophie du tube paraît ainsi s'étendre progressivement, à partir de sa base, en direction dorsale. A ce stade, les cellules de ces tubes rectilignes ne contiennent pas encore de granulations PAS positives, mais celles-ci commencent à apparaître dans la paroi des canaux collecteurs.

A ce stade, dans le sexe femelle, il ne se produit pas d'hypertrophie de l'uretère, ni des canaux collecteurs, ni des tubes rectilignes mucigènes étroits qui en partent : ces derniers conservent entièrement leur caractère mucipare et s'abouchent par une base étroite dans les canaux collecteurs également riches en mucus.

Chez les jeunes Orvets pesant de 4 à 6 g les différences sexuelles s'exagèrent : dans le sexe mâle on assiste à la continuation de la ramification et de l'hypertrophie des canaux collecteurs (*fig.*4); leur diamètre atteint maintenant 80 à 150 μ; la partie basale des tubes rectilignes antérieurement mucigènes s'hypertrophie également et la longueur du segment hypertrophié est devenue plus considérable; chez les mâles de 6 g (*fig.* 6) ces segments forment de larges tubes (125 μ de diamètre) qui rayonnent vers la périphérie du rein sur une longueur de près de 800 μ puis se continuent par un tube resté étroit (40 μ) et mucigène. Les cellules de l'uretère, des canaux collecteurs et des tubes qui s'ouvrent dans ces derniers sont chargées de granulations éosinophiles, PAS positives; mais lorsqu'on effectue sur les coupes la coloration associée, bleu Alcian-PAS on constate que les granulations des cellules de l'uretère et des canaux collecteurs se teintent en bleu tandis que celles existant dans la partie élargie des tubes rectilignes se colorent en rouge vif.

Chez les femelles de 6 g, la structure du rein n'est pas modifiée par rapport au stade précédent : dans les canaux collecteurs étroits s'abouchent toujours des tubes étroits riches en mucus (*fig.* 5).

Chez les mâles de 12 g, les canaux collecteurs et les tubes qui s'ouvrent dans ceux-ci, se sont encore hypertrophiés, allongés et sont bourrés de granulations PAS positives; ces tubes s'étendent presque jusqu'au bord dorsal du rein; ils correspondent au « segment sexuel » du rein tel qu'il a été défini par Regaud et Policard (1903) et décrit chez l'Orvet adulte, par Herlant (1933).

Ainsi, il résulte de nos observations :

a. que les premières différences sexuelles dans la structure du rein apparaissent chez les jeunes Orvets mâles immatures pesant seulement 3 g; c'est également à ce stade qu'apparaissent les premiers signes de masculinisation dans le tractus génital [1];

b. que le premier dimorphisme sexuel observé dans le rein porte exclusivement sur les canaux collecteurs et l'uretère, qui s'hypertrophient dans le sexe mâle; ce n'est qu'ensuite que la masculinisation s'étend aux tubes qui s'ouvrent dans les canaux collecteurs;

c. que l'homologie des tubes s'ouvrant dans les canaux collecteurs et formant le « segment sexuel » des auteurs précédents reste encore incer-

taine; bien que ces tubes ressemblent beaucoup à des canaux collecteurs, qu'ils aient le même diamètre qu'eux et une structure histologique comparable, leur origine reste encore indéterminée : l'embryologie montre en effet que l'uretère forme des diverticules latéraux dans lesquels s'ouvrent les tubes urinaires en formation; puis ces diverticules s'allongent ainsi que le tube urinaire et l'emplacement de la zone de jonction n'est plus histologiquement reconnaissable. Chez des embryons traités au propionate de testostérone, nous avons constaté une forte hypertrophie de l'uretère, des diverticules latéraux de l'uretère (ébauches des canaux collecteurs) et de la partie basale des tubes rectilignes s'ouvrant dans ces canaux (embryons femelles pesant de 100 à 150 mg au moment du sacrifice); ces diverses parties doivent donc provenir de l'uretère et leur sensibilité à l'hormone mâle est due à l'origine wolffienne de l'uretère; mais nous ignorons quelle est la longueur de la partie des tubes rectilignes qui provient des canaux collecteurs et également si cette partie ne peut s'étendre en direction dorsale chez les jeunes Orvets. D'un autre côté, la transformation progressive de ces tubes, le fait qu'ils ne sont jamais ramifiés, la nature de leur sécrétion, différente de celle des canaux collecteurs, l'existence d'un tronçon basal dont les cellules ne sécrètent que très peu, plaident en faveur d'une origine distincte de celle des canaux collecteurs, d'une appartenance au tube urinaire. De nouvelles recherches s'imposent donc pour déterminer l'homologie exacte de ces tubes.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) Avec l'assistance technique de Mlles J. Defoort, M. C. Roberge et M. C. Lefebvre, du C. N. R. S.

(2) Cl. Regaud et A. Policard, *C. R. Soc. Biol.*, 55, 1903, p. 216-218 et 973-974; *Arch. Anat. micr.*, 6, 1903, p. 191-282.

(3) M. Herlant, *Arch. Biol.*, 44, 1933, p. 347-468.

(4) R. Cordier, *Arch. Biol.*, 38, 1928, p. 109-171.

(5) J. Regamey, *Rev. Suisse Zool.*, 42, 1935, p. 87-168.

(6) G. Th. Dornesco, *C. R. Soc. Biol.*, 93, 1925, p. 1620.

(7) J. E. Bishop, *J. Morph.*, 104, 1959, p. 307-358.

(8) B. Zarnik, *Jen. Z. Naturw.*, 46, 1910, p. 113-224.

(9) T. R. Forbes, *J. Morph.*, 68, 1941, p. 31-69.

(10) W. Fox, *Copeia*, 1, 1958, p. 22-29.

(11) A. Raynaud, J. Raynaud et Cl. Pieau, *Seconde Réunion européenne d'Endocrinologie comparée*, Bruxelles, 1963 (résumé).

(*Institut Pasteur, Service d'Embryologie expérimentale, Sannois, Seine-et-Oise.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Effets d'une irradiation aux rayons X sur la consommation d'oxygène et la glycolyse en aérobiose d'organes embryonnaires de Poulet en culture organotypique.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Kirrmann** et **Georges Le Douarin**, présentée par M. Étienne Wolff.

Les rayons X provoquent une inhibition précoce de la consommation d'oxygène de l'intestin et du cœur embryonnaire de Poulet en culture organotypique. La consommation d'oxygène revient à la valeur normale après 30 à 50 h de culture. La glycolyse en aérobiose, établie globalement après 150 h de culture, ne montre pas de différence entre les explants irradiés et les témoins.

La technique manométrique de Warburg, adaptée par Bermann (1) à l'étude de la respiration d'organes embryonnaires cultivés selon la méthode de Wolff et Haffen (2), nous a permis d'étudier l'influence d'une irradiation aux rayons X sur la consommation d'oxygène des explants. Cette étude a été faite sur des fragments d'intestin de Poulet de 10 jours d'incubation et sur des cœurs entiers de 4 jours d'incubation, maintenus en culture pendant 150 h. Les explants sont irradiés à l'aide d'un appareil Picker X-rays à anode de tungstène fonctionnant sous 60 kV (distance : 11 cm; filtration inhérente : 5 mm Al ; 1500 r/mn à 15 mA, 850 r/mn à 8 mA ; couche demi-absorbante : 1 cm d'eau). Ils reçoivent des doses variant de 3 500 à 7 000 r selon les séries expérimentales. Les mesures de la consommation d'oxygène sont effectuées deux fois par jour et comportent chacune deux temps. Dans un premier temps (au moins égal à 5 h), on mesure la variation de pression ΔP_1 correspondant à l'absorption d'oxygène et au rejet du gaz carbonique pendant un intervalle de temps ΔT_1 ; immédiatement après, on absorbe rapidement le CO_2 et l'on mesure la variation de pression ΔP_2 correspondante pendant un intervalle de temps ΔT_2 (égal à une demi-heure). Bermann (1) a montré que la respiration horaire moyenne des explants pendant l'intervalle de temps $\Delta T_1 + \Delta T_2$ est donnée par

$$R\mu l\,O_2/h = K\,\frac{\Delta P_1 + \Delta P_2}{a\,\Delta T_1 + \Delta T_2},$$

où K et a sont des paramètres, et $R\mu l\,O_2/h$ la respiration en microlitres d'oxygène par heure.

La production d'acide lactique est évaluée en comparant les teneurs en acide lactique dans les milieux sur lesquels ont été cultivés les explants et dans un milieu témoin sans explant. Le dosage de l'acide lactique est effectué par une méthode spectrophotométrique [Barker et Summerson (3)]. D'autre part, les explants sont minéralisés en fin de culture et l'on détermine leur teneur en azote total par action du réactif de Nessler. Des explants équivalents minéralisés avant la mise en culture des organes permettent

d'évaluer la teneur initiale en azote des explants cultivés. On définit ainsi une « valeur d'explant » égale à

$$\frac{\mu g\,N \text{ initial} + \mu g\,N \text{ final}}{2} \times \text{temps de culture}$$

qui servira d'unité de comparaison. La consommation d'oxygène et la production d'acide lactique seront donc exprimées par rapport à la valeur d'explant, pour chaque cas. Ces données peuvent ensuite être transformées en quantité de glucose brûlé ou glycosé, en admettant que le glucose est le seul métabolite consommé. On peut enfin établir le bilan énergétique global, sachant la quantité d'énergie fournie par une molécule de glucose brûlée ou glycosée.

Résultats. — L'ensemble des résultats a été établi à partir des indications fournies par la culture de 136 cœurs témoins et de 130 cœurs irradiés à la dose de 3 500 r d'une part ; de 654 mm d'intestin témoin répartis en 100 explants, de 177 mm d'intestin irradié à la dose de 4 500 r répartis en 24 explants et de 646 mm d'intestin irradié à la dose de 7 000 r répartis en 88 explants, d'autre part.

Le tableau I donne le bilan global moyen des différentes séries expérimentales. Il apparaît que la consommation d'oxygène, rapportée à la valeur d'explant et au temps, ne présente pas de différence notable d'une série à l'autre lorsqu'on considère les résultats obtenus pour la durée totale de la culture. On peut en conclure que les cellules qui ne sont pas détruites par l'irradiation ont une respiration analogue à celle des cellules normales, lorsque le bilan est établi pour 150 h de culture. Dans les mêmes conditions l'importance relative de la glycolyse en aérobiose dans le métabolisme des explants n'est pas non plus influencée par l'irradiation. La perte en azote total, par contre, est plus importante pour les explants irradiés que pour les témoins, ce qui traduit la nécrose progressive des organes irradiés.

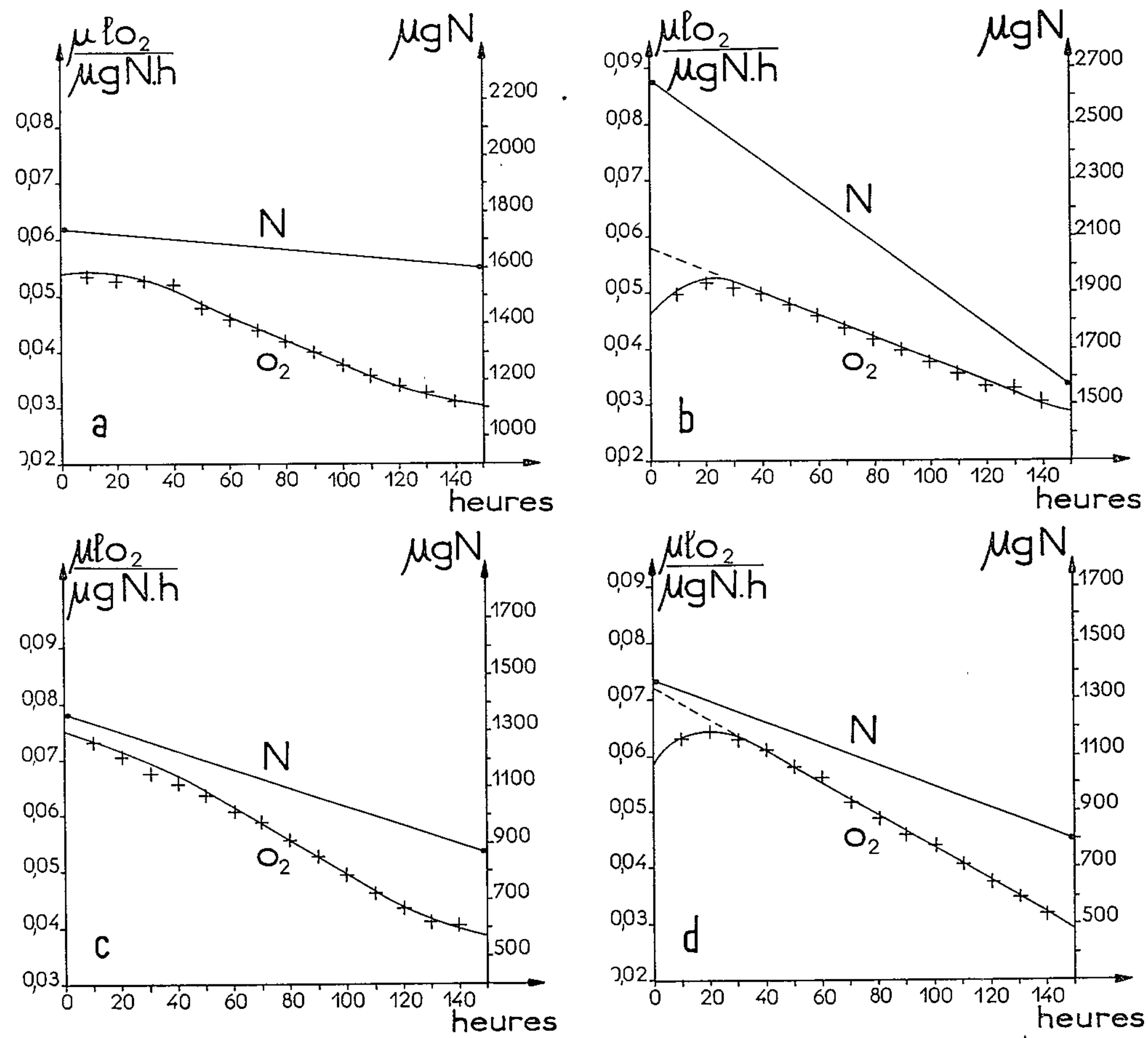
TABLEAU I.

Bilan métabolique global moyen des différentes séries expérimentales (150 h de culture).

Explant.	Consommation d'oxygène rapportée à la valeur de l'explant ($\mu l\,O_2/\mu g\,N.h$).	Consommation totale de glucose.		Glucose glycolysé.		$\frac{\text{Glucose glycolysé}}{\text{Glucose total}}$.		Perte en azote total.
		(μg glucose/ μg N.h).	(10^{-4} mth/ μg N.h).	(μg glucose/ μg N.h).	(10^{-4} mth/ μg N.h).	% poids.	% mth.	% poids.
Intestin témoin..........	0,042	0,093	2,36	0,033	0,066	35	2,8	8
Intestin irradié (4 500 r)..	0,051	0,087	2,69	0,018	0,036	22	1,3	45
Intestin irradié (7 000 r)..	0,045	0,137	3,32	0,053	0,106	39	3,2	41
Cœur témoin...........	0,047	0,158	3,92	0,059	0,118	38	3,0	36
Cœur irradié (3 500 r)....	0,041	0,122	3,11	0,043	0,086	36	2,8	44

La figure 1 représente la moyenne pondérée des courbes obtenues pour chaque série expérimentale. Les courbes représentant la respiration des explants irradiés sont superposables ou parallèles à celles des témoins

correspondant, à partir de 30 à 50 h de culture après l'irradiation. Par contre, les débuts de courbe montrent une inhibition réversible de la consommation d'oxygène au cours des 30 à 50 premières heures qui suivent l'irradiation. Cette inhibition est de l'ordre de 20 % par rapport aux témoins, tant pour le cœur que pour l'intestin.



Courbes représentatives de l'évolution de l'intensité respiratoire moyenne en fonction du temps. En abscisse : temps en heures; en ordonnée, consommation d'oxygène et « valeur de l'explant ». La partie linéaire des courbes est prolongée en trait interrompu jusqu'à l'ordonnée à l'origine. *a*, intestin témoin; *b*, intestin irradié (7 000 r); *c*, cœur témoin; *d*, cœur irradié (3 500 r).

Ces résultats montrent qu'on peut distinguer deux phases successives dans l'effet des rayonnements :

1° Dans un premier temps, on observe un effet précoce, se traduisant par une inhibition temporaire de la respiration. Cet effet est réversible dans les conditions expérimentales utilisées. Ce résultat rejoint les observations de l'un de nous [(1), (5)] sur d'autres effets précoces des rayonnements. Il serait opportun de voir dans quelle mesure cet effet pourrait être prévenu,

au moyen des différents traitements radioprotecteurs étudiés par l'un de nous ([6]).

2° Dans un deuxième temps se produisent des radiolésions irréversibles conduisant à la mort différée un certain nombre de cellules. Les cellules non détruites ont, à ce moment, une consommation d'oxygène normale.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

([1]) F. Bermann, *Arch. Sc. physiol*, 1964 (sous presse).
([2]) Ét. Wolff et K. Haffen, *Texas Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.
([3]) S. B. Barker et W. H. Summerson, *J. Biol. Chem.*, 138, 1941, p. 535.
([4]) G. Le Douarin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 587.
([5]) G. Le Douarin, *Arch. Sc. Physiol.*, 16, 1962, p. 457-466.
([6]) J.-M. Kirrmann, *J. Embryol. Exp. Morph.*, 10, 1962, p. 27-37.

(*Laboratoire d'embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence d'un 7-β-glucoside de la lutéoline dans les feuilles de la Piloselle*, Hieracium Pilosella *L.* Note (*) de Mme **Micheline Haag-Berrurier** et M. **Pierre Duquénois**, présentée par M. Raoul Combes.

Le plus abondant parmi les flavonoïdes de la feuille de la Piloselle a été isolé. Sa structure correspond à un 7-β-glucoside de la lutéoline, génine précédemment trouvée à l'état libre dans les fleurs de la même Composée. Les propriétés de l'hétéroside sont très voisines de celles du digitoflavonoside dont il doit être isomère : son point de fusion (281°,5) est nettement plus élevé.

Dans une Note antérieure [1] nous avions montré que les fleurs fraîches de la Piloselle contiennent environ 0,12 % de lutéoline. Nous avions également constaté par la papyrographie [2] l'existence d'un mélange de flavonosides dans les parties vertes de la plante; la coloration rouge fraise obtenue dans la réaction dite de la cyanidine (Mg + HCl) pouvait indiquer des hétérosides de flavonols mais ayant isolé depuis lors le principal flavonoside des feuilles à l'état de pureté, nous avons constaté qu'il dérive de la lutéoline ou 5.7.3'.4'-tétraoxyflavone.

Extraction. — 1200 g de feuilles récoltées en septembre-octobre sont séchées puis traitées à plusieurs reprises par l'éthanol à 95° bouillant; l'extrait concentré est additionné d'eau pour précipiter la chlorophylle et le filtrat aqueux est épuisé par l'acétate d'éthyle; après distillation du solvant, la boue orangée qui se dépose est dissoute dans l'éthanol absolu, fractionnée sur colonne de gel de silice (Merck 0,05-0,20 mm) et la partie de l'éluat contenant le flavonoïde principal (I) est concentrée. Le rendement en produit brut a été de 0,212 g (soit 0,017 g % dans les feuilles sèches). Des cristallisations répétées dans l'éthanol et dans l'éthanol dilué donnent des microcristaux jaune pâle F 281°,5 dont la pureté est confirmée par des chromatographies sur papier.

Propriétés. — Insoluble dans l'eau, le chloroforme, l'éther, peu soluble dans l'acétate d'éthyle, l'acétone, assez soluble dans le méthanol et l'éthanol bouillants, très soluble dans les solutions alcalines et la pyridine, l'oside est hydrolysable par les acides dilués avec précipitation d'une substance jaune qui, après cristallisation dans l'alcool, présente un F 331-332° et les propriétés spectrales et chromatographiques de la lutéoline.

En chromatographie ascendante sur papier d'Arches n° 302 voici les R_f obtenus avec l'hétéroside (I), comparés à ceux obtenus par d'autres auteurs avec divers hétérosides de lutéoline (Tableau I).

L'hétéroside (I) est localisé par sa fluorescence violine en lumière de Wood, qui vire au jaune vert brillant par les alcalis ou par le chlorure d'aluminium; il donne une coloration jaune avec le réactif citroborique, une coloration verte avec les sels ferriques et réduit à froid le nitrate d'argent ammoniacal.

TABLEAU I.

	Hétéroside (I).	Digito-flavonoside (7-glucoside).	7-diglucoside.	Galutéoline (5-glucoside).	Lutéoloside.
Acide acétique à 15 % ...	0,13	0,15 (3)	0,29 (3)	0,07 (3)	–
B. A. E. (4 : 1 : 5)	0,44-0,45	0,44 (3)	0,40 (3)	0,82 (3)	0,47 (5)
B. A. E. (6 : 1 : 2)	0,37	0,39 (4)	0,23 (4)	0,75 (4)	–
Phénol saturé d'eau	0,68	0,56 (3)	0,54 (3)	0,65 (3)	0,71 (5)

B. A. E., *n*-butanol, acide acétique, eau.

Le spectre d'absorption infrarouge (Laboratoire de Physique moléculaire de J. Guy) du produit solide diffusé dans KBr est celui d'une flavone polyhydroxylée, avec un —OH en 5. Tous les caractères de la lutéoline sont présents mais les bandes des —OH sont un peu déplacées (3 480 et 3150 cm^{-1}). La présence d'un carbonyle (1660 cm^{-1}), d'un groupe éther-oxyde (1275 cm^{-1}), de noyaux aromatiques (bandes à 1615 et 1500, accompagnées de bandes entre 690 et 865 cm^{-1}) font présumer qu'il s'agit d'une flavone hydroxylée en 5,7 et 4'. Par contre, la bande à 833 cm^{-1} des flavones monosubstituées dans le noyau phényle latéral n'apparaît pas.

Le spectre d'absorption ultraviolette de l'hétéroside dans l'éthanol présente deux maximums à 352 et 256 mμ, deux minimums à 296 et 236 mμ et un épaulement entre 265 et 268 mμ. Il y a donc identité entre les maximums des deux bandes de l'hétéroside et de sa génine. On peut en déduire que la liaison hétérosidique est sur l'hydroxyle en 7.

OSE. — Après hydrolyse chlorhydrique, la papyrographie des oses dans cinq séries de solvants différents ne montre qu'une tache unique, révélée en brun par le phtalate d'aniline (hexoses) et dont les R_f sont ceux du glucose. La réaction de Selivanoff est négative tandis que celle de Comer, mettant en jeu la notatine et une peroxydase est positive (glucose β). Enfin, l'émulsine d'amande hydrolyse l'hétéroside (liaison β osidique). Une hydrolyse quantitative effectuée sur 0,060 g de glucoside séché dans le vide phosphorique a été faite au bain-marie avec 90 ml de HCl à 10 % en présence d'un peu d'éthanol pendant 3 h. Nous avons recueilli 0,0366 g de lutéoline sèche, ce qui correspond à une molécule de glucose par molécule de lutéoline (théorie : 0,0374 g).

POSITION DU GLUCOSE. — Pour vérifier dans quelle position la molécule de glucose est fixée sur la lutéoline, nous avons eu recours au déplacement des bandes d'absorption du spectre ultraviolet de l'hétéroside en solution dans l'éthanol, sous l'influence des réactifs suivants :

a. Chlorure d'aluminium. — Il y a dédoublement de la bande I qui montre deux maximums à 355 et 388 mμ. Le —OH en 5 est donc libre. Le lutéoline-5-glucoside (F 280°) ou galutéoline est par conséquent exclu.

b. Acétate de sodium. — L'effet bathochrome sur la bande I qui se déplace de 352 à 409 mμ, tandis que la bande II reste en place, montre que le —OH

en 4′ est libre et donne une nouvelle preuve spectrale de la liaison osidique en 7.

c. Acétate de sodium et acide borique. — L'effet bathochrome de 28 mμ sur la bande I (maximum déplacé à 378 mμ) indique qu'il existe deux —OH libres en ortho. Ce sont donc ceux en 3′ et 4′.

CONCLUSION. — Le flavonoside principal des feuilles de Piloselle serait un 7-β-monoglucoside de la lutéoline, mais il diffère du 7-β-monoglucoside de la lutéoline isolé des feuilles de *Digitalis purpurea* (6) en 1936. L'isomérie ne pourrait porter que sur la forme du glucose (pyranose ou furanose) ou sur la nature de l'hydroxyle lié dans l'ose, la position du glucose sur la lutéoline étant déterminée.

On peut remarquer que le point de fusion élevé, de même que des R_f sont analogues à ceux du *lutéoloside* (F 274-276°) isolé pour la première fois par R. Paris (5) du *Reseda luteola* (Tourn.) L. et retrouvé dans cette plante par Mlle Dubreuil, Goris et leurs collaborateurs (7), mais dont la structure ne paraît pas encore élucidée.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) M. HAAG-BERRURIER et P. DUQUÉNOIS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3419.
(2) P. DUQUÉNOIS et M. HAAG-BERRURIER, 21e *Congrès intern. Sc. pharmaceut.*, Pise, 1961, p. 461-467.
(3) J. B. HARBORNE, *J. chromatogr.*, 2, 1959, p. 589.
(4) C. G. NORDSTRÖM et T. SWAIN, *J. Chem. Soc.*, 3, 1953, p. 2764-2773.
(5) R. PARIS, *Ann. Pharm. franç.*, 13, 1955, p. 485-487.
(6) H. NAKAMURA, T. OHTA et G. HUKUTI, d'après *C. blatt*, II, 1936, p. 3801.
(7) A. DUBREUIL, R. MONIEZ, P. FRIGOT et A. GORIS, *Ann. Pharm. franç.*, 19, 1961, p. 655-657.

(*Laboratoire de Matière médicale,*
Faculté de Pharmacie de Strasbourg et *C. N. R. S.*)

HISTOCHIMIE. — *Dualité des charges cholinestérasiques des pulpes spléniques blanche et rouge chez* Gallus gallus *L.* (*Phasianidé*). Note (*) de Mlle **Lucie Arvy**, présentée par M. Robert Courrier.

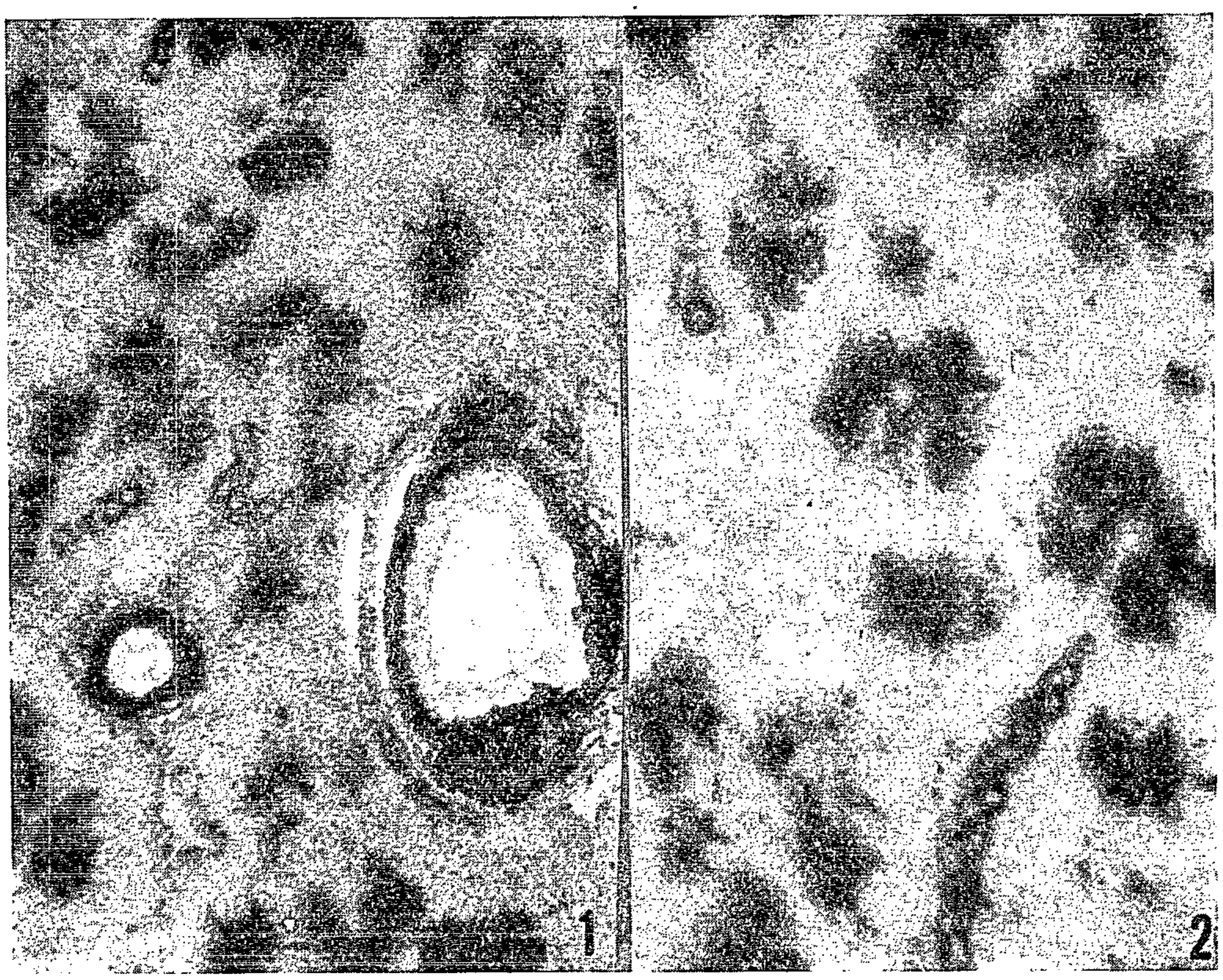
Chez *Gallus gallus* L. les activités cholinestérasiques spléniques sont électivement localisées dans les nerfs inféodés aux artères, dans la média artérielle et dans les houppes terminales de la pulpe blanche.

Les biochimistes [(1) à (5)] ont établi que la rate est pourvue d'activité cholinestérasique; Plattner et Hintner (1) ont observé que, toutes choses étant égales, la rate de Chien est deux fois plus riche en cholinestérase que le cerveau du Lapin; ils ont également établi que l'activité cholinestérasique de la rate du Chat est totalement inhibée par la physostigmine. De toute une série de tissus de Rat (sang, cortex cérébral, testicule, foie, rein, rate) examinés par Quastel et coll. (2), c'est la rate qui s'est révélée être la plus active vis-à-vis de l'acétylcholine; l'activité acétylcholinestérasique splénique du Rat est environ deux fois plus forte que son activité cholinestérasique testiculaire; comparée à celle de la rate du Cobaye, l'activité de la rate du Rat est plus de quatre fois plus forte. Les recherches de Marnay (3) ont confirmé l'existence de différences d'activité cholinestérasique spléniques liées à l'espèce; l'activité cholinestérasique splénique du Chat est à peine supérieure à celles du Chien et du Rat, mais elle est de deux à trois fois plus forte que celle du Bœuf, du Cheval ou du Cobaye. Chez le Porcelet, la rate a une activité cholinestérasique du même ordre que celle du pancréas et environ trois fois plus forte que celles du rein ou de la thyroïde [Glick et coll., (4)]. Chez le Lapin, divers extraits de rate ont une activité acétylnaphtolestérasique, bien caractérisée par l'électrophorèse et partiellement inhibable par le diisopropylfluorophosphate [Uriel et coll. (5)].

L'analyse de la répartition des activités cholinestérasiques spléniques a été tentée chez quelques Mammifères; Rogister (6) a estimé que l'activité cholinestérasique splénique du Chat, du Rat et de la Souris est due aux mégacaryocytes; Dumont (7) a observé une activité cholinestérasique dans la pulpe rouge du Chien, du Chat, du Lapin, du Rat et de la Souris, dans les corpuscules de Malpighi du Lapin et du Chat et dans les fibres musculaire lisses des septa spléniques chez tous ces Mammifères. Les recherches récentes [Gerebtzoff (8), *fig.* 13] n'ont pas apporté de précisions supplémentaires importantes. La rate des Oiseaux ne semble pas avoir été l'objet de recherches histoenzymologiques, mise à part la recherche de l'activité peptidasique [Arvy (9)].

Matériel et technique. — J'ai pu examiner dans d'excellentes conditions la rate de *Gallus gallus* L. des deux sexes. La technique utilisée a été antérieurement décrite [Arvy (10)].

Observations. — La tunique moyenne des artères est riche en cholinestérase (*fig.* 1) et l'adventice des artères contient toujours plusieurs filets nerveux extrêmement riches en enzyme; les artères spléniques sont sinueuses, spiralées et souvent torsadées (*fig.* 2). La pulpe rouge et les housses de Schweigger-Seidel sont dépourvues de cholinestérase histochimiquement décelable, mais les terminaisons en houppe des artérioles pénicillées de Ruysch sont extrêmement riches en cholinestérase (*fig.* 1 et 2); l'activité cholinestérasique permet de les faire apparaître électi-



En noir, activité cholinestérasique dans les nerfs,
dans la média artérielle et dans les houppes vasculaires terminales de la pulpe blanche,
dans la rate de *Gallus gallus* L.

vement, entre les housses de Schweigger-Seidel et la pulpe rouge. Les deux esters de choline, l'acétyl et la butyryl, sont également bien hydrolysés par ces houppes artériolaires terminales.

Remarques. — La greffe de rate adulte à l'embryon de même espèce, ou d'espèces différentes, a souvent été mise en œuvre, soit pour déterminer la date d'apparition de la compétence immunologique, soit pour analyser la croissance ou la différenciation des tissus [(11) à (16)]; dans tous les cas une splénomégalie est observée chez l'embryon de Poulet greffé, seules diffèrent les modalités de la splénomégalie et les interpré-

tations qui en ont été données [([17]) à ([22])]; il n'est pas invraisemblable de penser que les divergences observées ne sont pas uniquement dues au fait que certains chercheurs utilisent des fragments de rate, pendant que d'autres utilisent des injections de suspensions de cellules spléniques ou même d'organites cellulaires isolés par ultracentrifugation; en effet, il ne doit pas être indifférent de greffer des fragments de rate riches ou pauvres en houppes cholinestérasiques.

Les différences d'activité cholinestérasique spléniques liées à l'espèce sont peut-être dues, pour une part, à des proportions différentes des pulpes blanche et rouge.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

([1]) F. PLATTNER et H. HINTNER, *Pfluger's Arch. ges. Physiol.*, 225, 1930, p. 19-25.

([2]) J. H. QUASTEL, M. TENNENBAUM et A. H. WHEATLEY, *Biochem. J.*, 30, 1936, p. 1668-1681.

([3]) A. MARNAY, *C. R. Soc. Biol.*, 128, 1938, p. 519.

([4]) D. GLICK, A. LEVIN et W. ANTOPOL, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 40, 1939, p. 28-42.

([5]) J. URIEL, T. WEBB et CL. LAPRESLE, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 42, 1960, p. 1285-1291.

([6]) G. ROGISTER, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 1900.

([7]) L. DUMONT, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 960.

([8]) M. A. GEREBTZOFF, *Cholinesterases. A histochemical contribution to the solution of some functional problems*, Pergamon, Paris, 1959, p. 195.

([9]) L. ARVY, *C. R. Assoc. Anat.*, 47, 1961, p. 74-79.

([10]) L. ARVY, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1560-1563.

([11]) V. DANCHAKOFF, *Amer. J. Anat.*, 20, 1916, p. 255-327 et 24, 1918, p. 127-189.

([12]) J. B. MURPHY, *J. exp. Med.*, 24, 1916, p. 1-6.

([13]) B. H. WILLIER, *Amer. J. Anat.*, 33, 1924, p. 67-103.

([14]) J. D. EBERT, *Physiol. Zool.*, 24, 1951, p. 20-41; *Proc. nat. Acad. Sc.*, 40, 1954, p. 337-347 et *The acquisition of biological specificity*, in *The Cell*, Acad. Press, New-York, 1, 1959, p. 619-693.

([15]) Y. CROISILLE, *Arch. Anat. micr.*, 47, 1958, p. 360-400.

([16]) L. E. DE LANNEY et J. D. EBERT, *Carnegie Inst. Washington Year Book*, 56, 1957, p. 325-327; 57, 1958, p. 346; 58, 1959, p. 397 et 405; *Anat. Rec.*, 134, 1959, p. 552.

([17]) G. CURY et A. GOTTLIEB, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 1043.

([18]) A. G. COCK et M. SIMONSEN, *Immunology*, 1, 1958, p. 103.

([19]) P. ISACSON, *Yale J. Biol. Med.*, 32, 1959, p. 209.

([20]) L. N. PAYNE et W. P. JAFFE, *Transplantation Bull.*, 30, 1962, p. 132-137.

([21]) A. M. MUN, I. L. KOSIN et I. SATO, *J. Embryol. exp. Morphol.*, 7, 1959, p. 512.

(Laboratoire de Physiologie du C. N. R. S. à Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de divers corps méthylés supplémentant la farine de soja sur la biosynthèse des cobalamines totales et de la vitamine* B_{12} *par* Streptomyces olivaceus. Note (*) de M. **Richard Valencia** [1], présentée par M. Robert Courrier.

L'adjonction de corps porteurs de groupements méthyles favorise la biosynthèse des cobalamines et de la vitamine B_{12} tandis que les précurseurs de la méthionine ont un effet nul ou négatif.

Au cours d'une étude précédente, nous avons montré que l'addition de méthionine à un extrait de farine de soja utilisé comme milieu de culture, stimule la croissance de *Streptomyces olivaceus* et augmente notablement la production de cobalamines par gramme sec de mycélium [2].

Pour essayer de savoir si ces effets sont imputables à la molécule entière de méthionine ou au seul groupement méthyle, nous avons utilisé en proportions équimoléculaires à la méthionine les corps suivants : bétaïne, choline, homocystine, homocystéine et « choline + homocystine ».

Modalités expérimentales. — Les conditions de culture à base d'extrait de soja ont été identiques à celles d'une Note précédente [2], exception faite du temps de culture réduit à 96 h. Après extraction aqueuse du mycélium soumis à l'autoclavage, nous avons procédé à deux types de dosages microbiologiques en utilisant *Escherichia coli* pour les cobalamines totales [3] et *Ochromonas malhamensis* pour la vitamine B_{12} [4]. Dans ce dernier cas, la technique originale de Ford a été légèrement modifiée afin d'obtenir un ensemencement régulier avec un inoculum très homogène.

Résultats. — Les poids de mycélium sec ont été sensiblement les mêmes dans les cultures témoins et supplémentées; nous n'avons donc pas retrouvé l'effet stimulant de la méthionine sur la croissance tel qu'il se manifestait avec des cultures de 5 jours. Chaque culture fournissant environ 1 g de poids sec, les valeurs de production correspondent à peu de chose près aux teneurs par gramme sec; ce sont ces dernières qui figurent dans le tableau ci-dessous.

Nous retrouvons l'action favorable de la méthionine à la fois sur la biosynthèse des cobalamines totales et sur celle de la vitamine B_{12} proprement dite. La bétaïne manifeste un effet analogue et d'intensité comparable. L'influence de la choline sur l'élaboration de vitamine B_{12} est également très marquée; par contre elle apparaît beaucoup plus faible pour la synthèse des cobalamines totales. Il est difficile de comprendre pourquoi deux corps ayant une parenté de structure aussi proche que la bétaïne et la choline n'exercent pas la même action sur ce processus biologique. On peut cependant faire référence aux résultats de Bray et Shemin [5] qui vont dans le même sens que notre observation. D'après ces auteurs, la molécule de vitamine B_{12} ne contient pas de méthyle marqué lorsque ce groupement est fourni par une dose traceuse de radiocholine; le groupement marqué

Teneurs par gramme sec de mycelium.

	Milieux.					
	Farine de soja (témoin).	Id. + méthionine.	Id. + bétaïne.	Id. + choline.	Id. + homocystine.	Id. + choline + homocystine.
Nombre d'essais (*).....	7	7	7	7	6	5
Cobalamines totales (μg) :	0,60	0,96	1,07	0,70	0,60	0,66
$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	±0,09	±0,12	±0,13	±0,11	±0,06	±0,08
Différences (%)........	-	+60	+78	+17	-	+10
Nombre d'essais (*).....	5	5	5	5	5	4
Vitamine B_{12} (μg) :	0,26	0,53	0,45	0,43	0,25	0,18
$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	±0,08	±0,15	±0,09	±0,07	±0,08	±0,02
Différences (%)........	-	+104	+73	+65	−4	−31

(*) Chaque essai comporte trois cultures.

de la bétaïne s'incorpore partiellement à la molécule de cyanocobalamine, mais cette incorporation se fait préférentiellement si l'apport est représenté par la méthionine.

En passant aux précurseurs de la méthionine, on voit que l'homocystine n'a aucune influence, positive ou négative. Pour l'homocystéine (qui ne figure pas au tableau et avec laquelle deux essais seulement ont été poursuivis), l'action semble légèrement dépressive. Enfin, on dose moins de vitamine B_{12} en utilisant l'association « choline + homocystine » qu'avec la choline seule. On sait que la biosynthèse de méthionine peut s'effectuer à partir d'homocystine et de choline, la vitamine B_{12} agissant comme cofacteur [(6), (7)]. On peut dès lors imaginer qu'il existe une compétition entre le besoin en groupes méthyles lors des synthèses de méthionine et de cyanocobalamine. Nos résultats suggèrent que la vitamine B_{12} et la méthionine (ou un précurseur) peuvent agir soit comme donateur, soit comme accepteur de groupement méthyle.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) Avec la collaboration technique de M. Nguyen Cong Hàn.

(2) R. Valencia, J. C. Blum et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 225, 1962, p. 2288.
(3) C. Calet et A. Rerat, *Ann. Zootechn.*, 3, 1954, p. 247-270.
(4) J. E. Ford, *Brit. J. Nutrition*, 7, 1953, p. 299-306.
(5) R. Bray et D. Shemin, *Biochim. Biophys. Acta*, 30, 1958, p. 647-648.
(6) M. R. S. Fox, W. J. Ludwig et M. C. Baroody, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 107, 1961, p. 723-726.
(7) J. R. Guest, S. Friedman, D. D. Woods et E. Lester Smith, *Nature*, 195, 1962, p. 340-342.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S.,*
Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement et propriétés de deux nouvelles protéases du pancréas de Porc.* Note (*) de MM. **José Uriel** et **Stratis Avrameas**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Deux nouvelles protéases, PP 1 et PP 2 ont été isolées du pancréas de Porc. Ces protéases sont distinctes de la trypsine, des carboxypeptidases A et B, de l'élastase et des chymotrypsines A, β, γ et δ. Quelques propriétés physicochimiques, antigéniques et catalytiques de PP 1 et PP 2, sont données.

Dans une Note précédente (1) nous avons rapporté l'existence dans une préparation commerciale de trypsine (trypsine Difco) de deux constituants ayant des mobilités électrophorétiques et des propriétés catalytiques distinctes de celles des préparations cristallisées de trypsine. Depuis lors, nous avons pu constater la présence de ces deux constituants dans tous les extraits pancréatiques de Bœuf et de Porc que nous avons examinés. Nous décrivons ci-dessous le procédé d'isolement desdits constituants, pour lesquels nous proposons la dénomination de protéases pancréatiques 1 et 2 (PP 1 et PP 2 respectivement).

Des données concernant les propriétés physicochimiques, antigéniques et catalytiques de PP 1 et PP 2, sont aussi rapportés. Le matériel de départ utilisé est un extrait pancréatique de Porc (8). La séquence des opérations permettant l'isolement de PP 1 et PP 2 est schématisée dans le tableau I. Les préparations ainsi obtenues apparaissent pures et homogènes d'après les tests électrophorétiques (*fig.* 1) et immunologiques pratiqués.

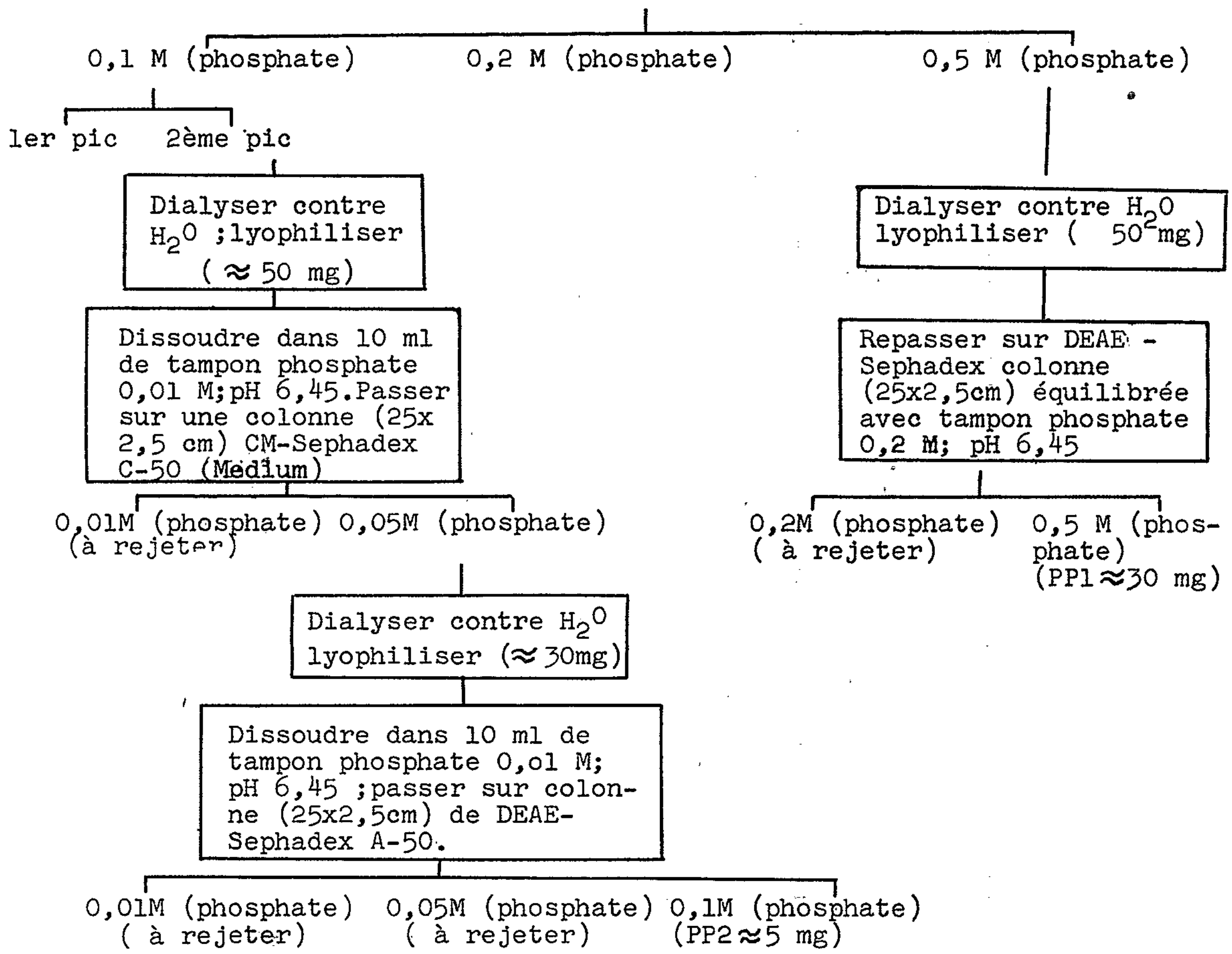
Les propriétés physicochimiques, antigéniques et catalytiques des protéases pancréatiques 1 et 2 ont été étudiées comparativement avec celles de la trypsine, des carboxypeptidases A et B, de l'élastase et des chymotrypsines A, β, γ et δ. Toutes ces enzymes ont une activité hydrolytique dont le pH optimal se situe, comme ceux des PP 1 et PP 2, entre 7,5 et 8.

Propriétés immunochimiques. — Les tests immunochimiques (double diffusion et immunoélectrophorèse) [(3), (4)] ont été réalisés à l'aide d'antisérums de Lapin antiextrait pancréatique total. Les deux protéases PP 1 et PP 2 sont immunologiquement distinctes entre elles et distinctes aussi des autres protéases pancréatiques essayées.

Propriétés catalytiques. — Les activités catalytiques sur des substrats synthétiques et naturels ont été étudiées par des méthodes de caractérisation après électrophorèse et immuno-électrophorèse en milieu gélifié [(5), (6)] et par des méthodes titrimétriques à l'aide du pH-Stat (7).

TABLEAU I.

1 g d'EPS (*) dans 15 ml de tampon phosphate 0,1 M; pH 6,45. Passer sur une colonne de DEAE-Sephadex A-50 (medium) équilibrée avec le même tampon (**)



(*) EPS (extrait pancréatique soluble) : 50 g de pancréatine IBF sont suspendus dans 500 ml de H_2O et ajustés à pH 7,2-7,3. La suspension est agitée pendant 1 h à la température du laboratoire. Elle est ensuite centrifugée à 17 000 t/mn pendant 45 mn. Le surnageant (S 1) est décanté. Le précipité (P 1) est resuspendu dans 200 ml de H_2O et ajusté à pH 4,7. La suspension est agitée pendant 30 mn. Elle est ensuite centrifugée à 17 000 t/mn. Le précipité (P 2) est rejeté. Le surnageant (S 2) est ajusté à pH 7,2 et mélangé avec S 1. Les deux surnageants sont dialysés contre de l'eau pendant 16 h. Rendement : ≈ 7,5 g de EPS.

(**) Tous les fractionnements sur colonne ont été faits à + 15°C.

1° Les résultats des tests qualificatifs sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Préparation.	APNE.	BANA.	CNP.	SAH, Hb, Lg, Ov natives et dénaturées.	Elt.
PP 1............	+	—	—	+	—
PP 2............	+	—	—	+	—

APNE, acétyl *dl*-phénylalanine β-naphthyl ester; BANA, benzoyl-*dl*-arginine β-naphthylamide; CNP, carbonaphthoxy-*dl*-phénylalanine; SAH, Hb, Lg et Ov, sérumalbumine, hémoglobine, lactoglobuline, ovalbumine; Elt, élastine.

2° Par titrimétrie, l'activité hydrolytique de PP 1 et PP 2, et comparativement celle de la chymotripsine A, vis-à-vis de l'ester éthylique de l'acétyltyrosine (ATEE) et de l'ovalbumine native donne les résultats suivants (tableau III).

TABLEAU III.

Préparation.	AE (*). ATEE.	AE (*). Ovalbumine.	Mobilité électrophorétique en agarose (²).
PP 1	123	0,96	$-8,12.10^{-5}$ cm²/V⁻¹.s⁻¹
PP 2	115	1,88	$-0,87$
Chymotrypsine A	600	0,42	–

(*) Activité spécifique : micromoles d'hydroxyde de sodium consommés par minute et par milligramme d'enzyme (t : 35°C; pH 8).

3° *Seules,* PP 1 *et* PP 2, *parmi les différentes protéases de l'extrait pancréatique étudié après électrophorèse en agarose hydrolysent l'ovalbumine native* (*fig.* 1).

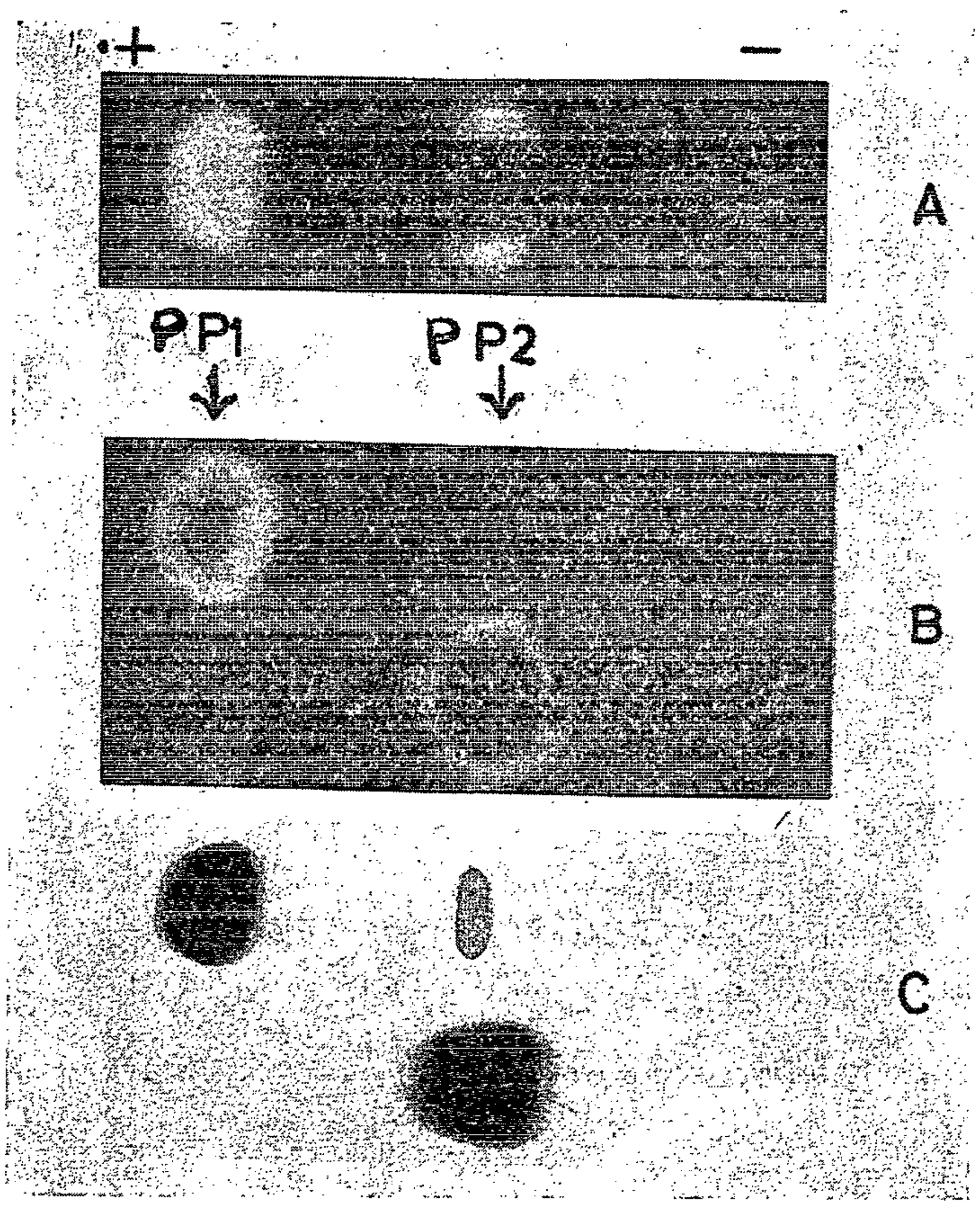


Fig. 1. — Électrophorèse en agarose d'un extrait pancréatique total (A) et des deux protéases pancréatiques, PP 1 et PP 2 (B et C) après leur isolement.
A. Activité protéolytique de l'extrait total vis-à-vis de l'ovalbumine native;
B. Activité protéolytique, vis-à-vis du même substrat, de PP 1 et PP 2 isolées.
C. Coloration avec le noir amide de PP 1 et PP 2, isolées.

D'autre part, nous avons constaté que la préparation de chymotrypsine (chymotrypsine A Worthintong) contenait une impureté ayant une activité protéolytique sur l'ovalbumine native. La mobilité électrophorétique de cette activité était voisine de celle de PP 1.

Un exposé plus détaillé sur ces enzymes fera l'objet d'une publication ultérieure (9).

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) J. URIEL et M. KAMINSKY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 503.
(2) J. URIEL, *Clin. Chim. Acta*, 3, 1958, p. 234.
(3) O. OUCHTERLONY, *Act. Path. Microb. Scand.*, 26, 1949, p. 507.
(4) P. GRABAR et C. A. WILLIAMS Jr, *Biochim. Biophys. Acta*, 10, 1953, p. 193.
(5) J. URIEL, *in* GRABAR et BURTIN, *L'analyse immunoélectrophorétique*, Masson, Paris, 1960.
(6) J. URIEL, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 103, n° 2, 1963, p. 956.
(7) C. F. JACOBSEN, J. LEONIS, K. LINDERSTRØM-LANG et M. OTTENSEN, *in* D. GLICK, *Methods of Biochemical Analysis*, IV, 1957, p. 171.
(8) Pancréatine IBF. Industrie biologique française, Gennevilliers, Seine, France.
(9) J. URIEL et S. AVRAMEAS, *Ann. Institut Pasteur* (sous presse).

(*Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer, Villejuif, Seine, France.*)

PHARMACOLOGIE. — *Hyperexcitabilité provoquée par l'amphétamine chez les souris groupées et teneur en noradrénaline et adrénaline des tissus.* Note (*) de Mlle **Marcelle Beauvallet**, Mmes **Jeanne Fugazza** et **Madeleine Solier**, présentée par M. Henri Bénard.

La violente hyperexcitabilité provoquée par la *dl*-amphétamine chez des souris groupées et maintenues à des températures élevées, est toujours accompagnée d'une chute et parfois même d'un effondrement du taux de la noradrénaline du cœur aussi bien que du cerveau. Par contre, le taux des deux amines médullosurrénaliennes : adrénaline et noradrénaline reste constant.

Dans une publication récente ([1]), nous avons montré avec Halpern que la violente hyperexcitabilité provoquée par l'amphétamine chez les souris groupées et maintenues à des températures extérieures relativement élevées, est accompagnée d'une chute, et même souvent d'un effondrement, du taux de la noradrénaline cérébrale.

Les expériences relatées ici ont été entreprises dans le but de rechercher si cette substance — excitant du système nerveux central — est capable de libérer, comme la réserpine — dépresseur de ce même système —, non seulement la noradrénaline du cerveau, mais aussi celle des autres tissus. Nous avons choisi, comme organes d'expériences, les surrénales et le cœur.

Méthode. — Nos expériences ont été réalisées sur des souris ♂, adultes, pesant de 18 à 22 g, et provenant toutes du même élevage. Les animaux étaient groupés par 10, dans des cristallisoirs de 20 cm de diamètre, installés dans des enceintes maintenues à la température de $27^{\circ}C \pm 0,5$.

La *dl*-amphétamine(sulfate) était administrée par voie intrapéritonéale, à la dose de 15 mg/kg. Des phénomènes excitomoteurs apparaissaient dès la 10e minute après l'injection. Ils s'amplifiaient et atteignaient leur acmé 20 à 25 mn plus tard. L'hyperexcitabilité durait en moyenne 1 h, laissant alors place à de courtes, puis de plus en plus longues périodes d'épuisement; 1 h 30 mn à 1 h 40 mn après l'injection, la plupart des animaux entraient dans le coma et la mort survenait rapidement.

Dans nos expériences, les organes, surrénales, cerveaux et cœurs ont été prélevés sur les souris au maximum d'hyperexcitabilité, c'est-à-dire 30 à 35 mn après l'injection. Quelques essais seulement ont été faits sur les organes d'animaux venant d'entrer dans le coma.

Des souris, groupées comme les autres, ont servi de témoins ([2]). L'extraction et le dosage des deux amines : adrénaline et noradrénaline ont été faits par les méthodes déjà décrites ([3]).

Résultats. — Les différentes colonnes représentent les moyennes de six expériences, chacune d'elles portant sur les organes de 7 des 10 souris groupées.

L'examen des colonnes de la figure 1 montre bien que les variations des teneurs en noradrénaline du cerveau et du cœur sont exactement les mêmes.

La figure 2 montre, par contre, qu'aucune variation appréciable des taux d'adrénaline et de noradrénaline de la médullosurrénale ne se produit. Nous avons pu vérifier que ces mêmes taux se maintenaient chez les souris dans le coma.

Discussion. — Nos résultats confirment ceux très récents de Moore [4], qui vient, en effet, d'observer l'effondrement des taux de la noradrénaline,

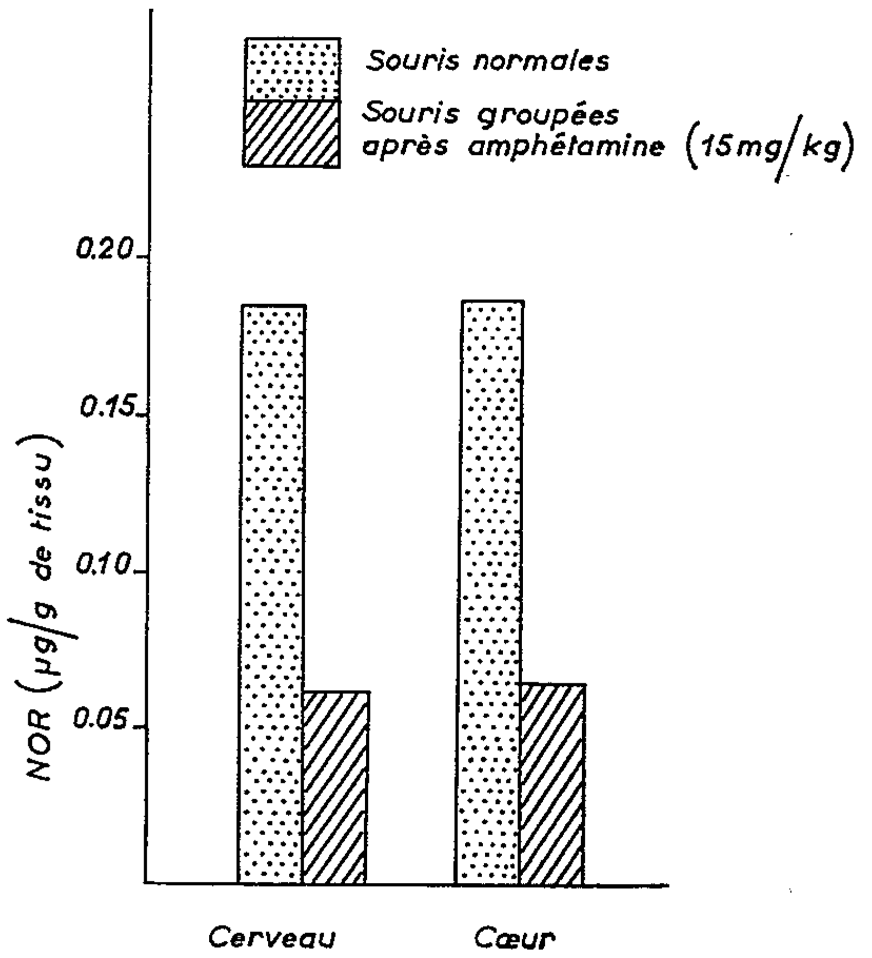


Fig. 1.

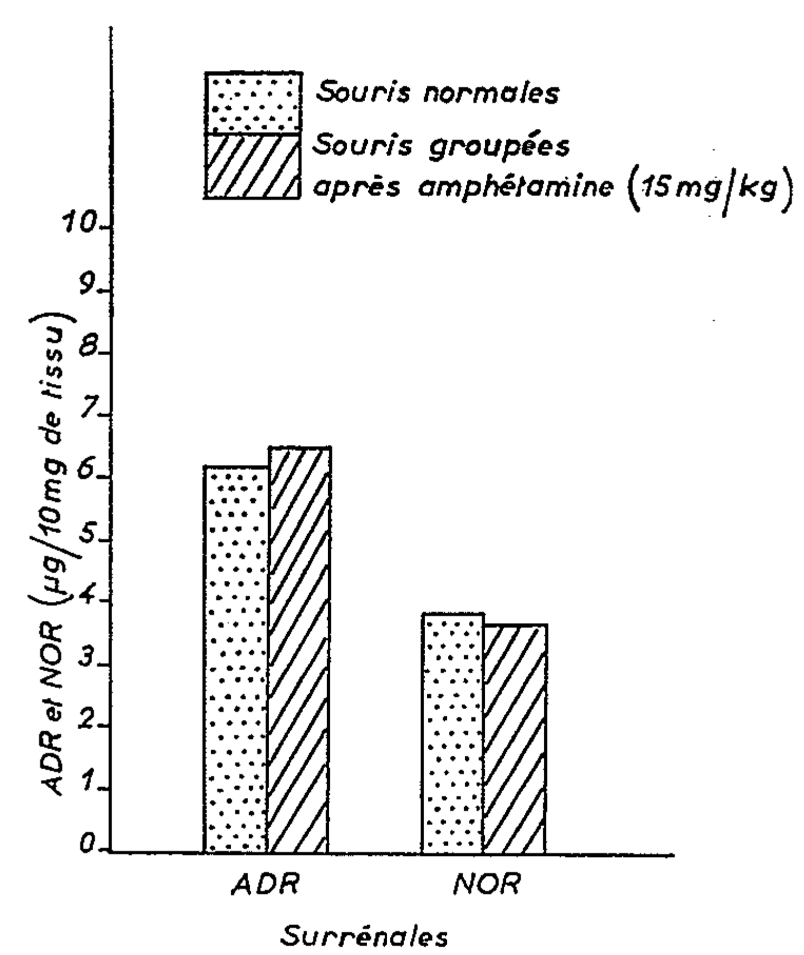


Fig. 2.

du cerveau et du cœur chez les souris groupées soumises depuis 4 h — et non depuis 30 mn — à l'action de la *d*-amphétamine. Nos expériences montrent la rapidité de cet effondrement qui se fait, pour une grande part, pendant la période d'hyperexcitabilité.

Comme vient de le faire Moore, nous constatons que les amines de la médullosurrénale ne sont pas atteintes. L'opinion de Vogt ([5]), qu'une baisse du taux de la noradrénaline cérébrale est toujours accompagnée d'une baisse du taux des amines surrénaliennes n'est donc pas ici confirmée.

Les résultats que Moore et nous-mêmes trouvons chez les souris groupées, maintenues dans des enceintes à température relativement élevée, et traitées par l'amphétamine, sont tout à fait différents de ceux que nous avons constaté l'an dernier chez le Rat soumis à l'épreuve de course et traité, ou non, par la même drogue ([6]). Les baisses du taux de la noradrénaline du cerveau et du cœur étaient alors minimes (25 %); par contre, le taux des amines surrénaliennes s'effondrait (75 %). A la fin de l'épreuve de course, l'animal tombait d'épuisement; il n'en mourait cependant pas. Les souris groupées, traitées par l'amphétamine, tombent aussi à la fin de la période d'excitabilité; la plupart en meurent (70 à 80 %).

En est-il ainsi parce que la médullosurrénale resynthétise plus facilement ses amines que les autres tissus ? Faut-il penser que cette perte de noradrénaline du cœur et du cerveau est une des causes de l'accroissement de la toxicité de l'amphétamine, comme peuvent l'être d'autres facteurs : température rectale (Askew) ([7]), lésions cardiaques (Halpern et coll.)([8]), etc.? Nous ne sommes encore ici que dans le domaine des hypothèses; de nouvelles recherches permettront peut-être un jour de répondre à ces questions.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

([1]) M. Beauvallet, B. N. Halpern, J. Fugazza et C. Drudi-Baracco, *Biochem. Pharmacol.*, suppl. n° 12, 1963, p. 8, Abstract n° 29 (*Second International Pharmacological Meeting*, Prague).

([2]) Nos souris témoins n'ont subi aucune injection. Dans des expériences antérieures, nous avons en effet constaté que des injections intrapéritonéales de soluté physiologique ne modifiaient en rien les taux de noradrénaline des tissus.

([3]) J. Fugazza, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 284.

([4]) K. E. Moore, *J. Pharmacol.*, 142, 1963, p. 6.

([5]) M. Vogt, *J. Physiol.*, 123, 1954, p. 451.

([6]) M. Beauvallet, J. Fugazza et M. Solier, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 2252 et 156, 1962, p. 1258.

([7]) B. M. Askew, *J. Pharm. Pharmacol.*, 13, 1961, p. 701 et *Brit. J. Pharmacol.*, 19, 1962, p. 245.

([8]) B. N. Halpern, J. C. Morard et C. Drudi-Baracco, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 773.

(*Institut de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.*)

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de septembre 1963.

(*Suite et fin.*)

Procédés permettant de régler et de stabiliser le régime de la décharge dans la vapeur de mercure à haute pression, par Georges Déjardin. Brevet d'invention n° 961.728 du 5 janvier 1943. *Procédé de fabrication de verres spéciaux*, par Georges Déjardin. Brevet d'invention n° 961.729 du 14 janvier 1943. *Liaison étanche entre le molybdène et le verre de quartz*, par Georges Déjardin. Brevet d'invention n° 961.730 du 9 février 1943. Paris, Ministère de l'industrie et du commerce; 3 feuilles 27,5 cm.

Dispositif simple pour la comparaison des activités biologiques du rayonnement ultraviolet des lampes à vapeur de mercure, par Georges Déjardin et Raymond Latarjet, in *Revue générale de l'électricité*, 1944, tome LIII, p. 281; 1 feuille 27 cm.

Physical Review, vol. 69, 1946, p. 685 : *The light of the night sky in the ultraviolet Range*, by Georges Déjardin and Jean Dufay; vol. 98, 1955, p. 1149 : *Use of image-converting tubes in infra-red spectroscopy*, by G. Déjardin and R. Fulgon; n° 90, n° 2, 1953, p. 359 : *On the vibration-rotation band system of* OH *in the near infrared*, by Georges Déjardin, J. Janin, M. Peyron. 3 pages photocopiées 24 cm.

Le rayonnement ultraviolet du ciel nocturne. Deuxième partie : *Origine probable du spectre d'émission*, par Jean Dufay et Georges Déjardin, in *Annales de géophysique*, tome 2, fasc. 3, 1946; 1 fasc. 27,5 cm.

Informations techniques, n° 20, 1946 : *L'industrie américaine des tubes électroniques et des lampes d'éclairage*, par Georges Déjardin; n° 40, 1949 : *Nouvelle enquête sur l'industrie américaine des tubes électroniques et des lampes d'éclairage*, par Georges Déjardin, Paris, Syndicat général des industries de la construction électrique; 2 fasc. 21 cm.

Le rayonnement du ciel nocturne : description du spectre et identification des radiations observées, par Georges Déjardin in *Physical society gassiot committee report*, p. 3, 1948; 1 extrait 26 cm.

Analyse spectrale du rayonnement du ciel nocturne, par Georges Déjardin, in *Colloques de Lyon*; 1 extrait 27 cm.

Le dosage en photothérapie ultraviolette et les variations du rayonnement actif des lampes médicales à vapeur de mercure, par Georges Déjardin; 1 fasc. 21 cm.

Utilisation d'un oculaire électronique en spectroscopie infrarouge, par Georges Déjardin, René Falgon et Maurice Peyron. Extrait des *Actes du 68e Congrès de l'Association française pour l'avancement des sciences*, Clermont-Ferrand, 1949; 1 tirage à part 25 cm.

Bulletin de l'Union des physiciens, n° 398, s. d. : *La photographie directe ou indirecte des spectres infrarouges*, par Georges Déjardin; 1 fasc. 22 cm.

Les lampes germicides (aspect physique du problème), par Georges Déjardin. Extrait de *Séméiologie et Thérapeutique*, 1951; 1 fasc. 21 cm.

Id. in *Journal de physique*, tome 13, n° 2, 1952; 1 page photocopiée 15 cm.

La recherche scientifique au service de l'industrie américaine : Organisation de la recherche industrielle aux États-Unis d'Amérique. Conférence, par GEORGES DÉJARDIN, faite le 15 janvier 1952; 1 fasc. 24 cm.

La conversion du rayonnement infrarouge en lumière visible, par GEORGES DÉJARDIN, in *Revue générale des sciences*, tome LIX, n°s 5-6, 1952. Paris, Société d'édition d'enseignement supérieur; 1 fasc. 24 cm.

Recommandations relatives à l'utilisation des lampes à fluorescence dans les locaux de travail ou occupés d'une manière permanente, par GEORGES DÉJARDIN in *Recueil des travaux du 3e Congrès technique national de sécurité et d'hygiène du travail*, Avignon, 1952, p. 101; 1 page photocopiée 24 cm.

Le roman de la lampe électrique à incandescence, par GEORGES DÉJARDIN. Conférence faite le 12 mai 1954; 1 fasc. 24 cm.

Id. *Aperçu historique.* Extrait de *Technica*, n° 177, 1954; 1 fasc. 31,5 cm.

Sur les déterminations d'ordre physique relatives à l'effet de papillotement des lampes à fluorescence, par GEORGES DÉJARDIN et RENÉ FALGON, in *Technica*, 1954, n° 178; 1 feuille 31,5 cm.

Sur le papillotement des lampes à fluorescence, par GEORGES DÉJARDIN et RENÉ FALGON, in *Proceedings of the first international photobiological Congress*, Amsterdam 1954, p. 414; 3 pages photocopiées, 24 cm.

Les fluctuations de la lumière des lampes à fluorescence (aspect physique du problème), par GEORGES DÉJARDIN et RENÉ FALGON. *A propos de la communication de MM. E. Baumgardt et A. Dubois-Poulsen sur la fréquence des syndromes d'irritation conjonctivale en fonction du mode d'éclairage*, par GEORGES DÉJARDIN, in *Recueil des travaux du 5e Congrès technique national de sécurité et d'hygiène du travail*, Strasbourg, 1954, p. 24; 4 pages photocopiées 23,5 cm.

Spectroscopie study of the discharge and afterglow produced in nitrogen by pulsed microwaves, by GEORGES DÉJARDIN, JOSEPH JANIN and IVAN EYRAUD, in *Bulletin of the American physical Society*, vol. 30, n° 1, 1955, p. 10 et *Physical Review*, vol. 98, n° 4, 1955, p. 1149; 1 page 21 cm.

Le Vide, n° 64, 1956 : *L'effet Schottky des cathodes à oxydes*, par GEORGES DÉJARDIN, G. MESNARD et R. UZAN, n° 94, 1961 : *Étude au spectrographe de masse des produits d'évaporation de carbonates alcalino-terreux*, par GEORGES DÉJARDIN, GUY MESNARD et R. UZAN; 2 fasc. 27 cm.

La production du rayonnement stérilisant (Aspects physiques du problème), par GEORGES DÉJARDIN, in *Recueil des communications des journées de l'éclairage de l'Association française des éclairages*, Tours, 1956, p. 109; 1 tirage à part photocopié 24 cm.

Bulletin of the American physical Society. Séries II, vol. 2, n° 1, 1957 : *Decay and recovery of the pulsed emission of thoria and alkaline earth oxide cathodes*, by G. MESNARD, GEORGES DÉJARDIN and ROBERT UZAN. *Excitations of* OH *bands in oxygen-hydrogen or hydrocarbon flames*, by GEORGES DÉJARDIN, JOSEPH JANIN and M. PEYRON. Vol. 7, n° 1, 1962 : *Photoconductivity and photocoloration of magnesium fluorogermanate*, by GEORGES DÉJARDIN, J. JANIN and M. DAILLER; 3 pages 27 cm.

Le papillotement des lampes à fluorescence. Aspect physique du problème, par GEORGES DÉJARDIN et RENÉ FALGON, in *Cahiers du centre scientifique et technique du bâtiment*, Lyon, 1957, n° 29; 1 fasc. 29,5 cm.

L'émission ultraviolette des lampes à vapeur de mercure fonctionnant à une pression de quelques atmosphères, par GEORGES DÉJARDIN, in *La vie médicale*, 1958; 1 fasc. 29 cm.

Lux, nouvelle série, nº 3, 1959 : *Lavoisier éclairagiste*, par GEORGES DÉJARDIN; nº 11, 1961 : *Étude spectrophotométrique et colorimétrique de lampes à lumière corrigée*, par GEORGES DÉJARDIN, RENÉ FALGON et JOSEPH JANIN, Paris, Dunod, 2 fasc. 27 cm.

X-Ray photoconductivity of some sulfide phosphores, by GEORGES DÉJARDIN and JOSEPH JANIN. *Temperature variations of oxide cathodes in commercial tubes*, by G. MESNARD, GEORGES DÉJARDIN and R. UZAN, in *Bulletin of the american physical society*, series II, vol. 5, number 1, 1960; 2 pages 21 cm.

L'Institut de physique générale de l'Université de Lyon (1936-1940), par GEORGES DÉJARDIN. Lyon, 1941; 1 fasc. 24,5 cm.

La réorganisation de l'Institut de physique générale de l'Université de Lyon, par GEORGES DÉJARDIN. Lyon, 1953-1954; 1 fasc. 24,5 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. Section sibérienne. *Détermination des libellules de Sibérie d'après les caractéristiques de l'image et de la larve*, par BORIS F. BELYCHEV. Moscou, 1963; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Id. *Sur les méthodes d'étude à l'aide de modèles du système énergétique*. Moscou, 1963; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. *Géologie et métallogénie du secteur soviétique de la zone minière de l'Océan Pacifique*; Moscou, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Les chemins de la vie, par ÉTIENNE WOLFF. Préface de JEAN ROSTAND. Illustration de GREGORY MASUROVSKY. Paris, Hermann, 1963; 1 vol. 19 cm.

Mise au point sur les récentes acquisitions de la métallurgie, par les anciens élèves de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (1963). Rédaction : ROGER DURAND. Réalisation technique : JEAN FRÈRE. Édition 1963; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Georges Chaudron).

Université de Lausanne. Faculté des sciences. *Solutions élémentaires d'opérateurs différentiels paraboliques hyperboliques*, par PIERRE JEANQUARTIER. Thèse. Zurich, Orell Füssli, arts graphiques, 1963; 1 fasc. 24 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 NOVEMBRE 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

M. le **PRÉSIDENT** s'exprime en ces termes :

« Profondément attristé par le deuil qui vient de frapper un Pays ami, je suis certain d'être l'interprète de vos sentiments unanimes en associant notre Académie au deuil national des États-Unis.

« Je vous propose de charger votre Bureau de transmettre les condoléances émues de notre Compagnie à l'Académie nationale des sciences de Washington, et de l'assurer de la part que nous prenons à la douleur du peuple Américain. »

Cette proposition est adoptée.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée du **FIRST INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIOSENSITIZERS AND RADIOPROTECTIVE DRUGS** qui aura lieu les 23 et 24 mai 1964 à Milan (Italie).

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **PIERRE PRUVOST** : *Précis de pétrographie, roches sédimentaires métamorphiques et éruptives*, par M. JEAN JUNG.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Statistical estimation in factor analysis, a new technique and its foundation*, par K. G. JÖRESKOG (Inaugural dissertation, Uppsala).

2° *Finska ortnamn i norra sverige, Fôrberedande studier med introduktion till utforskningen av ortnamnen i Torne älvdal med angränsande omraden*, par ERIK WAHLBERG. (Akademisk avhandling, Uppsala.)

3° New York State Conservation department : *The Ruffed Grouse, Life history, Propagation, Management*, par GARDINER BUMP, ROBERT W. DARROW, FRANK C. EDMINSTER et WALTER F. CRISSEY.

4° Academia Republicii Populare Romîne : *Fiziopatologia experimentală a glandei tiroide*, par A. Lupulescu, V. Săhleanu Ruxandra Holban.

5° Id. : *Ornitoza*, par Dan Sărăteanu.

6° Id. : *Boala Reumatismala, Reumatismul bouillaud-sokolski*, par V. Ciobanu.

7° Id. : *Tulburările vezicale în Traumatismele medulare*, par V. Ichim.

8° Id. : *Œuvres choisies*. I, par G. Marinesco.

9° Id. : *Lubrificatia cu Gaze*, par V. N. Constantinescu.

10° Id. : *Metalurgia fizică a semiconductorilor*, par Suzana Gîdea, Marius Protopopescu et Dolphi Drimer.

11° Id. : *Statistica Matematică cu Aplicaii în producție*.

12° Id. : *Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes* (*Problèmes actuels de chimie et de technologie de la cellulose*). Jassy, 24-27 September 1961.

13° Id. : Centrul de cercetări geofizice : *Studii și cercetări de geofizică* (volume I, n° 1).

14° Faculty of Law and Literature, Kanazawa University, Philosophy and History : *Studies and essays*, par Mitsuo Keimatsu.

15° Chicago Natural History Museum : *Homage to Standley*.

16° Agence Internationale de l'Énergie Atomique : *Revue d'Énergie Atomique*, Volume I, nos 1, 2, 3. Vienne, 1963.

17° République Populaire d'Albanie : Ministère de l'Industrie : *Bulletin de la Station des recherches scientifiques de l'économie de pêche*, Tome I : Volume I, 1959; Tome II : Volume I, 1962.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Académicien libre en remplacement de M. *Gaston Ramon*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour	2e tour	3e tour
Nombre de votants	68	68	68
	Nombre de suffrages.		
M. André Thomas	21	28	30
M. Maurice Letort	11	8	1
M. Jean Verne	10	4	1
M. Théodore Monod	10	20	34
M. Auguste Loubatières	8	7	2
M. Georges-Albert Boutry	5	1	
M. Jean-Albert Gautier	2		
M. André Blanc-Lapierre	1		

Aucun candidat n'ayant obtenu la majorité absolue, il est procédé, conformément au règlement, au scrutin de ballotage entre les deux candidats qui n'en ont point deux autres supérieurs en suffrages, MM. Théodore Monod et André Thomas. Le nombre des votants étant 68, le scrutin donne les résultats suivants :

	Nombre de suffrages.
M. Théodore Monod	38
M. André Thomas	28
Bulletin blanc	1
Bulletin nul	1

M. **Théodore Monod**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

DÉPLACEMENT DE SÉANCE.

M. le **Président** signale qu'à titre exceptionnel, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 4 décembre au lieu du lundi 2, afin que les Membres de l'Académie qui le désireraient puissent assister, le lundi, à la séance annuelle des prix de l'Académie des sciences morales et politiques.

A 16 h 15 m l'Académie se forme en Comité Secret.

La séance est levée à 17 h 45 m.

L. B.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MAGNÉTISME COSMIQUE. — *La Terre serait-elle la seule planète naine aimantée ?*
Note (*) de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur montre comment Mercure, Vénus, la Lune et Mars, ont perdu leur moment magnétique d'origine paléovolcanique. Seule la Terre, grâce à ses océans, éprouve des migrations polaires renouvelant constamment son magnétisme par le jeu du volcanisme et de l'activité solaire.

1. Récemment encore, toutes les théories s'accordaient pour attribuer aux autres planètes naines, un magnétisme comparable à celui de la Terre. Aussi la surprise fut-elle grande lorsque, le 14 septembre 1959, *Lunik II* percuta la Lune sans y déceler un champ supérieur à 50 γ. Elle fut accrue lorsque le 14 décembre 1962, *Mariner II* passa à 34 800 km de Vénus sans y déceler un champ comparable au nôtre. La « lumière cendrée » de la planète, considérée comme une aurore magnétique, devra recevoir une autre interprétation, telle qu'une phosphorescence ionosphérique d'origine chimique (N_2, N, CO_2, CO).

2. D'après la théorie gyromagnétique ([1]), le rapport devant exister entre le moment magnétique lunaire et son moment cinétique exigerait un moment magnétique égal à 2.10^{24} C. G. S. L'observation a montré qu'il était inférieur à 6.10^{21}, mais cette théorie s'est heurtée à de fatales objections.

D'après la théorie de la « dynamo », mettant en œuvre des courants magmatiques thermiques de convection, la Lune devrait posséder, d'après Zharkov et Ulinich ([2]), un champ compris entre 0,1 et 1 gauss.

Nous avons montré ([3]) comment des considérations énergétiques élémentaires s'opposaient à cette théorie. L'énergie géothermique calculée d'après la radioactivité des roches terrestres et des météorites, ne permet pas de vitesses magmatiques supérieures à 30 m/an, alors que les théories hydromagnétiques exigent des vitesses de l'ordre de 10 km/an ([4]).

3. La courbe de migrations polaires que nous avons obtenue à partir des effets paléoclimatiques et paléomagnétiques ([5]), montre une vitesse de l'ordre de 1°/Mégaans, que nous avons interprétée ([6]) selon les idées de Lord Kelvin (1876) comme un déplacement angulaire du Globe par rapport à son axe de rotation invariable, sous l'influence des courants thermiques océaniques superficiels. Le calcul de l'énergie annuelle devant être fournie à la Terre contre la force centrifuge, mesure son énergie séismique, soit 10^{26} ergs/an, en accord avec l'observation et rend compte des séismes profonds observés jusqu'à 720 km.

Durant cette migration, l'axe géomagnétique, d'abord écarté avec l'axe de figure, se rapproche lentement de l'axe de rotation — avec lequel il tend toujours à se confondre — par le jeu de la variation séculaire. Le retard est de l'ordre de quelques millions d'années.

4. Nous avons interprété le géomagnétisme ([7]) comme un magnétisme thermorémanent fossile, datant de l'époque du passage par le point de Curie des minéraux ferromagnétiques contenus dans la croûte terrestre, lors de son refroidissement cosmique, sous l'influence des rayonnements solaires corpusculaires.

On est tenté d'attribuer un tel ferromagnétisme à la magnétite des basaltes en plaçant sa limite de Curie (580°C) vers 25 km de profondeur. On extrapole ainsi une loi parabolique reliant la température théorique interne avec la profondeur, dans laquelle la concentration en radioéléments et la conductibilité thermique (conduction pure) sont considérées comme constantes. Cependant, avec l'abondance géochimique continentale des radioéléments U, Th et K, tout le flux géothermique ne proviendrait que des 25 premiers kilomètres de la croûte.

D'autre part, la conductibilité croît avec la température et la pression, si bien qu'il est légitime de placer ce point de Curie vers 50 km et la limite de la croûte cristalline rigide vers 100 km de profondeur (800°C).

Mais, quoique la magnétite joue un rôle évident dans le magnétisme superficiel, le paléomagnétisme et l'inversion, elle ne saurait rendre compte à elle seule, du moment magnétique du Globe. Celui-ci, égal à $8{,}6.10^{25}$ C. G. S. correspond à une aimantation spécifique moyenne de 0,08 u. é. m./cm^3 qui est celle d'un minerai de fer à 25 % de magnétite, c'est-à-dire qu'une sphère homogène non radioactive, de ce minerai, de volume égal à celui du Globe, possèderait le même moment. Ce ferromagnétisme ne peut donc être dû qu'à la présence, entre 50 et 100 km, d'un basalte porteur de grains de ferronickel natif — tel que ceux montrés par tant de météorites pierreuses — et dont des échantillons terrestres en place ont été trouvés à Ovifak et Nakorniak. Ce ferronickel possède les propriétés magnétiques du fer de Suède. Des fers nickelés terrestres ont aussi été trouvés dans des alluvions en Nouvelle-Zélande, au Piémont, au Canada, en Colombie britannique, en Californie et dans l'Oural; en place, à Poschiavo, en Carinthie et au cap Corse. Il suffit de 10 % de ferronickel de susceptibilité égale à 30 u. é. m./cm^3 pour rendre compte du moment du Globe, la limite de Curie : 770°C, régnant vers 100 km de profondeur. Cette teneur s'accroît dans le magma convectif jusqu'au niveau du noyau de ferronickel, comme le montrent les diverses classes de météorites pierreuses. Les laves volcaniques provenant de profondeurs inférieures à 50 km, ne nous apportent donc pas d'échantillons de ce basalte, sauf dans des cas exceptionnels, comme celui de l'île Disko.

L'hypothèse ferromagnétique est exigée par le fait que tout nous montre une telle nature du géomagnétisme : l'existence des anomalies magnétiques; la grandeur et la rapidité de la variation séculaire locale, interprétée par le déplacement vertical des surfaces isothermes correspondant aux points de Curie; la migration rapide des pôles superficiels; la dépendance avec la géologie et le volcanisme; l'existence du magnétisme localement inversé; la proximité des axes de Gauss et de rotation; les rapports étroits avec l'activité solaire; enfin, la neutralité des autres planètes naines, comme nous allons le montrer.

5. L'expérience du magnétarium de H. Wilde (1891), reprise par E. Mascart et P. Idrac, a montré que le siège du géomagnétisme était surtout océanique. En l'absence d'une couche granitique, thermiquement très active, voisine de 15 km, sous les océans, l'aimantation du ferronickel peut y persister jusqu'à 100 km de profondeur. La chaleur accumulée sous les continents, est transportée sous les océans par les courants de convection magmatiques. Nous savons que le volcanisme est, lui-même, essentiellement océanique, puisqu'il exige l'eau marine pour assurer les « cycles volcaniques de l'eau hypercritique et du sel » ([8]). Nous connaissons actuellement, plus de 500 volcans aériens actifs, mais le Pacifique, à lui seul, renferme plus d'un millier d'îles volcaniques. Les travaux océanographiques poursuivis durant l'Année géophysique, en particulier ceux de B. C. Heezen et de ses collaborateurs, sur le Seuil Atlantique, ont révélé la présence de milliers de volcans sous-marins éteints. Il en a été de même lors de la découverte du Seuil Lomonosov dans l'Arctique. Si les fonds océaniques étaient mis au jour, ils n'auraient pas l'apparence des mers lunaires bien que leur origine soit la même. Ils nous apparaîtraient couverts de volcans actifs ou éteints, d'atolls et de guyots, pour la plupart partiellement recouverts de 1 à 2 km de sédiments.

Il y a place, dans les fosses océaniques, pour 100 000 volcans. Si un grand volcan naît actuellement, une fois par siècle, il en est né au moins, 40 millions dans les océans.

C'est ce volcanisme océanique, inconnu sur les autres planètes terrestres, qui assure le renouvellement constant du géomagnétisme pendant les migrations polaires, en permettant, par refroidissement local, au magma profond de s'aimanter conformément à la position géographique de l'axe de rotation. Si la Terre n'avait pas possédé d'océans, ce volcanisme n'aurait jamais existé et le moment magnétique originel aurait bientôt disparu par la remontée des surfaces isothermes internes, due à la radioactivité. C'est précisément le cas pour la Lune et les autres planètes terrestres, qui ne possèdent pas d'océans et par conséquent, pas de volcanisme actif. Leur moment magnétique originel a disparu du fait de leur réchauffement radioactif. Si la Terre était subitement privée d'océans et

d'atmosphère, et si sa rotation était ralentie, son hémisphère insolé serait porté à la température de 110°C au point sub-solaire, mais son hémisphère obscur n'atteindrait pas le zéro absolu. La radiation stellaire l'échaufferait déjà à 3°K. Mais le flux géothermique de 1 μcal.cm^{-2}.s^{-1} serait suffisant pour le porter à 33°K. Elle perdrait cependant son volcanisme océanique, son gradient thermique de 33°C/km augmenterait et sa couche superficielle aimantée s'amincirait à tel point qu'elle perdrait son moment magnétique.

Or, on sait que la température de l'hémisphère obscur de Mercure est fort élevée : — 27°C et que celle de la Lune atteint — 155°C. Mais la véritable température superficielle de celle-ci est sa température radioélectrique : — 25°C, régnant à une profondeur inférieure à 1 m.

Ces mesures montrent comment le flux thermique interne des planètes dénuées de volcanisme est très élevé et comment le point de Curie des minéraux ferromagnétiques y est atteint à une faible profondeur. Elles sont donc aujourd'hui désaimantées (9).

L'albedo très élevé de Vénus implique la congélation de ses océans prévenant tout volcanisme. La haute température (700°K) décelée par *Mariner II* ne peut se rapporter qu'à la température électronique de son ionosphère.

Il résulte de ces faits qu'on ne trouvera pas de champ magnétique au voisinage de Mars, ni de Mercure. La Terre est la seule planète naine susceptible d'entretenir son magnétisme thermorémanent par le jeu du volcanisme océanique, grâce aux migrations polaires impossibles sur les autres planètes.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) S. CHAPMAN, *Nature*, 160, 1947, p. 395; A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 839.

(2) V. N. ZHARKOV et F. R. ULINICH, *Trud. Inst. fiz. Zemli*, n° 11, (178)6, 1960.

(3) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1449.

(4) S. COLOMBO, *Cahiers de Physique*, n° 92, 1958, p. 129-153; n° 114, 1960, p. 55-67.

(5) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 371.

(6) A. DAUVILLIER, Académie royale de Belgique : *Sur le mécanisme des migrations polaires. Séismes, variation des latitudes et durée du jour*, 18 octobre 1963 (sous presse).

(7) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 177.

(8) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 47; *Le volcanisme lunaire et terrestre*, 1 volume de 300 pages, Albin-Michel, Paris, 1958.

(9) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1428; 256, 1963, p. 836.

(*Observatoire du Pic du Midi.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Perturbations singulières.*

Note (*) de Mlle **Denise Huet**, transmise par M. Jean Leray.

On obtient quelques résultats sur les phénomènes de perturbation singulière pour les problèmes de Dirichlet homogène et non homogène dans un demi-espace.

1. Soit R^n_+ le sous-espace de R^n formé des points $x = (x_1, \ldots, x_n)$ qui vérifient $x_n > 0$. On pose $x' = (x_1, \ldots, x_{n-1})$. Pour k entier $\geqq 0$, on désigne par $H^k(R^n_+)$ l'espace des distributions u telles que $D^p u \in L^2(R^n_+)$ pour $|p| \leqq k$, muni de sa topologie habituelle, par $H^k_0(R^n_+)$ l'adhérence, dans $H^k(R^n_+)$, de $\mathcal{D}(R^n_+)$ (espace des fonctions indéfiniment différentiables sur R^n_+, à support compact), et par $H^{-k}(R^n_+)$ le dual de $H^k_0(R^n_+)$. Désignons par $F_{x'}$ la transformation de Fourier en x', isomorphisme de l'espace des distributions tempérées sur l'hyperplan P d'équation $x_n = 0$ (espace que nous noterons $\mathcal{S}'_{x'}$) sur lui-même, et par $F^{-1}_{x'}$ l'isomorphisme inverse. On désigne par $H^s(P)$ l'espace des distributions $u \in \mathcal{S}'_{x'}$ telles que $(1 + |\xi'|^2)^{s/2} F_{x'} u \in L^2(P)$, muni de sa topologie habituelle, et ceci pour s réel quelconque.

Espace $T^{k,r}$, pour k entier quelconque, r réel quelconque [1]. — La transformation $G^r = F^{-1}_{x'}(1 + |\xi'|^2)^{r/2} F_{x'}$, pour r réel, est un isomorphisme de $\mathcal{S}'_{x'}$, sur lui-même. On désigne par $T^{k,r}$ l'espace des distributions u sur $(0, +\infty)$ à valeurs dans $\mathcal{S}'_{x'}$ [2] telles que

$$G^r u = (I \otimes G^r)\, u \in H^k(R^n_+),$$

muni de la norme

$$\| u \|_{k,r} = \| G^r u \|_{H^k(R^n_+)}.$$

Pour $u \in T^{k,r}$, k entier $\geqq 1$, r réel, on peut définir [1] la trace sur P, $\gamma_j u$, de $\partial^j u / \partial x_n^j$, pour $j = 0, 1, \ldots, k-1$. On posera alors

$$\vec{\gamma} u = (\gamma_0 u, \ldots, \gamma_{k-1} u).$$

2. Soient A et B les opérateurs différentiels

$$A = \sum_{|p|, |q| \leqq m} (-1)^{|p|} D^p (a_{pq} D^q), \tag{1}$$

$$B = \sum_{|p|, |q| \leqq m'} (-1)^{|p|} D^p (b_{pq} D^q) \tag{2}$$

sur lesquels on fait les hypothèses suivantes :

H_1 : Les fonctions a_{pq} et b_{pq} sont des restrictions à R^n_+ de fonctions complexes, indéfiniment différentiables, bornées ainsi que chacune de leurs dérivées dans l'adhérence de R^n_+;

H_2 : $m > m'$;

H_3 : B est $H_0^{m'}(R_+^n)$-elliptique [3].

On pose, pour $\varepsilon \in I =]0, 1]$

$$B_\varepsilon = \varepsilon A + B \tag{3}$$

et l'on fait l'hypothèse :

H_4 : Pour $\varepsilon \in I$, B_ε est $H_0^m(R_+^n)$-elliptique.

On sait alors, d'après les résultats de Lions-Magènès [1], que $(B, \vec{\gamma})$ est un isomorphisme de

$$T^{m',r} \times \prod_{=0}^{m'-1} H^{m'+r-j-\frac{1}{2}}(P) \quad \text{sur} \quad T^{-m',r}$$

et que, pour $\varepsilon \in I$, B_ε est un isomorphisme de

$$T^{m,r} \times \prod_{j=0}^{m-1} H^{m+r-j-\frac{1}{2}}(P) \quad \text{sur} \quad T^{-m,r},$$

pour r réel quelconque.

On obtient le théorème de convergence suivant :

Théorème. — *Soit* B *l'opérateur défini par* (3), *avec* A *et* B *définis par* (1) *et* (2). *On suppose que les hypothèses* H_1 *à* H_4 *sont vérifiées. Soit* r *réel quelconque. On se donne* $f_\varepsilon \in T^{-m,r}$, $h_\varepsilon \in T^{-m',r}$, *pour* $\varepsilon \in I$, *et* $h \in T^{-m',r}$ *telles que :*

1° $\varepsilon^{1/2} f_\varepsilon \to 0$ *dans* $T^{-m,r}$ *quand* $\varepsilon \to 0$;

2° $h_\varepsilon \to h$ *dans* $T^{-m',r}$ *quand* $\varepsilon \to 0$.

On se donne aussi

$$g_j^\varepsilon \in H^{m+r-j-\frac{1}{2}}(P) \qquad (j = 0, 1, \ldots, m-1, \ \varepsilon \in I),$$

et

$$g_i \in H^{m'+r-i-\frac{1}{2}}(P) \qquad (i = 0, 1, \ldots, m'-1),$$

vérifiant la condition suivante : il existe $v_\varepsilon \in T^{m,r}$ *et* $v \in T^{m',r}$ *telles que* $\gamma_j v_\varepsilon = g_j^\varepsilon$ *pour* $j = 0, \ldots, m-1$, $\gamma_i v = g_i$ *pour* $i = 0, \ldots, m'-1$ *et telles que* $v_\varepsilon \to v$ *dans* $T^{m',r}$ *et* $\varepsilon^{1/2} v_\varepsilon \to 0$ *dans* $T^{m,r}$ *quand* $\varepsilon \to 0$ [4]. *Si, dans ces conditions,* u_ε *est l'élément de* $T^{m,r}$ *qui vérifie*

$$B_\varepsilon u_\varepsilon = \varepsilon f_\varepsilon + h_\varepsilon, \quad \gamma_j u_\varepsilon = g_j^\varepsilon \qquad (j = 0, \ldots, m-1, \ \varepsilon \in I), \tag{4}$$

et si u *est l'élément de* $T^{m',r}$ *qui vérifie*

$$Bu = h, \ \gamma_i u = g_i \qquad (i = 0, \ldots, m'-1), \tag{5}$$

alors, quand $\varepsilon \to 0$, $u_\varepsilon \to u$ *dans* $T^{m',r}$ *et* $\varepsilon^{1/2} u_\varepsilon \to 0$ *dans* $T^{m,r}$, *pour* $r \geq 0$, $u_\varepsilon \to u$ *dans* $T^{m',r}$ *faible et* $\varepsilon^{1/2} u_\varepsilon \to 0$ *dans* $T^{m,r}$ *faible pour* $r < 0$.

3. Dans le cas particulier du problème de Dirichlet homogène ($g_j^\varepsilon = 0$, $g_i = 0$), on peut déduire du théorème précédent, en faisant des

hypothèses un peu plus restrictives sur les coefficients de A et B, le résultat suivant : soient k et r deux entiers ≥ 0. Soit u_ε l'élément de $T^{m+k,r} \cap H_0^m(R_+^n)$ vérifiant

$$B_\varepsilon u_\varepsilon = \varepsilon f_\varepsilon + h_\varepsilon,$$

où $f_\varepsilon \in T^{-m+k,r}$ et $h_\varepsilon \in T^{-m'+k,r}$ ($\varepsilon \in I$), et soit u l'élément de $T^{m'+k,r} \cap H_0^{m'}(R_+^n)^r$ vérifiant

$$Bu = h,$$

où $h \in T^{-m'+k,r}$. Si $\varepsilon^{1/2} f_\varepsilon \to 0$ dans $T^{-m+k,r}$ et si $h_\varepsilon \to h$ dans $T^{-m'+k,}$ quand $\varepsilon \to 0$, alors $u_\varepsilon \to u$ dans $T^{m',k+r}$ et $\varepsilon^{1/2} u_\varepsilon \to 0$ dans $T^{m,k+r}$, quand $\varepsilon \to 0$. Mais u_ε ne converge pas vers u, en général, dans $T^{k+m',r}$.

On obtient ainsi, dans le cas du demi-espace, une généralisation des résultats de (5) (chap. I, § 5).

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) *Voir* LIONS-MAGÈNÈS, *Problemi ai limiti non omogenei*. I. (*Ann. Sc. Norm. Pisa*, 1960). Il s'agit ici des espaces $T^{k,r}(R_+^n)$. Nous avons supprimé (R_+^n) pour simplifier l'écriture.

(2) Pour les distributions à valeurs vectorielles, *voir* L. SCHWARTZ, *Ann. Inst. Fourier*, 1958. L'espace utilisé ici est l'espace

$$\mathcal{D}'(0, +\infty; \mathcal{S}'_{x'}) = \mathcal{D}'(0, +\infty) \hat{\otimes} \mathcal{S}'_{x'}.$$

(3) Soit $b(u, v)$ la forme sesqui-linéaire associée à B. Dire que B est $H_0^{m'}(R_+^n)$-elliptique signifie qu'il existe une constante $c > 0$ telle que

$$\operatorname{Re} b(u, u) \geq c \, \| u \|_{H^{m'}(R_+^n)} \qquad \text{pour tout} \quad u \in H_0^{m'}(R_+^n).$$

(4) Les conditions sur les g_j^ε et les g_i sont réalisées, par exemple, lorsque $g_i \in H^{m'+r-i-1/2}(P)$, $i = 0, \ldots, m'-1$, et que, pour chaque $j = 0, 1, \ldots, m-1$, g_j^ε possède, quand $\varepsilon \to 0$, une limite dans $H^{m+r-j-1/2}(P)$, cette limite étant, en outre, égale à g_j pour $j = 0, 1, \ldots, m'-1$.

(5) D. HUET, *Phénomènes de perturbation singulière* (*Ann. Inst. Fourier*, 1960).

(86, *rue Félix-Faure, Nancy*.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certains problèmes hyperboliques non linéaires.* Note (*) de MM. **Jacques-Louis Lions** et **Walter A. Strauss**, présentée par M. Jean Leray.

Résolution globale d'une classe de problèmes hyperboliques non linéaires (1).

1. Soit Ω un ouvert quelconque de R^n, de frontière Γ. Si $u(x, t)$ est définie pour $x\in\Omega$ et $t\in(0, T)$, on pose

$$\Delta u=\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}u, \qquad u'=\frac{\partial u}{\partial t}, \qquad u''=\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \qquad \ldots;$$

$$\beta(u')=|u'|^{\rho-1}u' \qquad (\rho>1).$$

On cherche (2) une fonction u satisfaisant à

$$(1) \qquad -\Delta u+u''+\beta(u')=f \quad \text{dans} \quad \Omega\times(0, T),$$

f donnée dans $\Omega\times(0, T)$, avec les conditions aux limites et initiales

$$(2) \qquad u=0 \quad \text{si } x\in\Gamma, \quad t\in(0, T); \qquad u(x, 0)=0, \qquad u'(x, 0)=0.$$

Les hypothèses sur f et les propriétés de u sont précisées dans la suite. Toutes les fonctions sont supposées, pour simplifier, à valeurs réelles.

2. *Notations :*

$$H=L^2(\Omega); \qquad W=L^{\rho+1}(\Omega); \qquad H^1(\Omega)=\{v \mid v, \frac{\partial v}{\partial x_i}\in L^2(\Omega)\},$$

muni de la norme habituelle; $V=H_0^1(\Omega)$ = adhérence dans $H^1(\Omega)$ du sous-espace des fonctions à support compact dans Ω; si X est un Banach, $L^p(0, T; X)$ est l'espace des (classes de) fonctions f fortement mesurables à valeurs dans X telles que

$$\int_0^T \|f(t)\|_X^p\,dt<\infty \quad (\text{modification habituelle si } p=\infty).$$

Pour u, $v\in V$, f, $g\in H$ (ou $f\in W$, $g\in W'$ = dual de W), on pose

$$a(u, v)=\sum_{i=1}^{m}\int_\Omega \frac{\partial}{\partial x_i}u\frac{\partial}{\partial x_i}v\,dx, \qquad (f, g)=\int_\Omega fg\,dx.$$

3. Soit $w_1, w_2, \ldots, w_m, \ldots$ une suite de $V\cap W$ telle que, quel que soit m, $w_1, \ldots, w_m$ soient linéairement indépendants et que les combinaisons finies $\sum\xi_j w_j$, $\xi_j\in R$, soient denses dans $V\cap W$. On définit $u_m(t)=\sum_{i=1}^{m}g_{im}(t)w_i$ comme la solution [dont on montre qu'elle existe

dans (o, T)] de

$$(3)\quad \begin{cases} (u''_m(t), w_j) + a(u_m(t), w_j) + (\beta(u'_m(t)), w_j) = (f(t), w_j) & (j = 1, \ldots, m), \\ g_{im}(0) = g'_{im}(0) = 0 \end{cases}$$

On suppose que

$$(4)\quad f \in L^2(0, T; H)$$

On vérifie les inégalités (c désigne des constantes diverses)

$$(5)\quad \| u_m(t) \|_V \leq c, \qquad \| u'_m(t) \|_H \leq c, \qquad \int_0^T \| u'_m(t) \|_W^{\rho+1} dt \leq c.$$

On peut donc extraire de u_m une suite u_ν telle que $u_\nu \to u$ (resp. $u'_\nu \to u'$) dans $L^\infty(0, T; V)$ faible ([3]) [resp. dans $L^\infty(0, T; H)$ faible ([3]) et dans $L^{\rho+1}(0, T; W)$ faible] et telle que $\beta(u'_\nu) \to g$ dans $L^{(\rho+1)/\rho}(0, T; W')$ faible. On vérifie ensuite que u satisfait à

$$(6)\quad u'' - \Delta u + g = f;$$

alors

$$u(0)\,[= x \to u(x, 0)] \quad \text{et} \quad u'(0)\,[= x \to u'(x, 0)]$$

ont un sens et $u(0) = u'(0) = 0$. Reste à montrer que $g = \beta(u')$, ce qui peut être obtenu par les méthodes dont les principes suivent.

4. *On suppose que f satisfait à (4) et, en outre, que*

$$(7)\quad f' \in L^2(0, T; H).$$

Il existe alors une fonction u et une seule satisfaisant à (1) *avec*

$$u \in L^\infty(0, T; V), \; u' \in L^\infty(0, T; V) \cap L^{\rho+1}(0, T; W), \qquad u'' \in L^\infty(0, T; H)$$

et

$$u(0) = u'(0) = 0.$$

En effet, grâce à (7), on peut dériver (3) en t; il vient

$$(8)\quad (u'''_m(t), w_j) + a(u'_m(t), w_j) + \rho(|u'_m(t)|^{\rho-1} u''_m(t), w_j) = (f(t), w_j),$$

d'où l'on déduira que

$$(9)\quad \| u'_m(t) \|_V \leq c, \qquad \| u''_m(t) \|_H \leq c.$$

Ces estimations, jointes à (5), permettent de supposer que $u'_\nu \to u'$ dans $L^\infty(0, T; V)$ faible et que $u'_\nu \to u'$ dans $L^2(K)$ fort [K compact quelconque de $\Omega \times (0, T)$]; on peut donc supposer que $u'_\nu \to u'$ presque partout, et alors $g = \beta(u')$. L'unicité est facile, un résultat plus fort dans ce sens étant d'ailleurs énoncé au numéro suivant.

5. *On suppose maintenant que f satisfait seulement à (4). Il existe alors une fonction u et une seule satisfaisant à* (1), *avec*

$$u \in L^\infty(0, T; V), \qquad u' \in L^\infty(0, T; H) \cap L^{\rho+1}(0, T; W), \qquad \text{et} \qquad u(0) = u'(0) \neq 0.$$

On prend les w_j tels que $\Delta w_j \in \mathrm{H}$, ce qui est loisible. Soit

$$\Phi = \{ \varphi \mid \varphi = \sum \varphi_j \otimes w_j, \quad \varphi_j \text{ deux fois continûment différentiable dans } (0, \mathrm{T}), \quad \varphi_j(0) = \varphi'_j(0) = 0, \quad \text{somme finie} \}.$$

On part de l'inégalité

$$(10) \quad \mathrm{X}_\nu = 2 \int_0^s [(u''_\nu - \varphi'', u'_\nu - \varphi') + a(u_\nu - \varphi, u'_\nu - \varphi') + (\beta(u'_\nu) - \beta(\varphi'), u'_\nu - \varphi')]\, dt \geqq \| u'_\nu(s) - \varphi'(s) \|_{\mathrm{H}}^2 + a(u_\nu(s) - \varphi(s), u_\nu(s) - \varphi(s)).$$

Pour ν assez grand, on peut utiliser (3) pour calculer X_ν et l'on voit que

$$\mathrm{X}_\nu \to \mathrm{X} = 2 \int_0^s [(f, u' - \varphi') - (-\Delta\varphi + \varphi'' + \beta(\varphi'), u' - \varphi')]\, dt.$$

On peut montrer que, pour presque tout s,

$$\mathrm{X} = 2 \int_0^s (g - \beta(\varphi'), u' - \varphi')\, dt + \| u'(s) - \varphi'(s) \|_{\mathrm{H}}^2 + a(u(s) - \varphi(s), u(s) - \varphi(s))$$

Comparant à (10), on peut en déduire que

$$(11) \qquad \int_0^s (g - \beta(\varphi'), u' - \varphi')\, dt \geqq 0.$$

Par passage à la limite, on montre que (11) est vraie pour toute

$$\varphi' \in \mathrm{L}^{\rho+1}(0, \mathrm{T}; \mathrm{W});$$

on peut alors prendre

$$\varphi' = u' - \xi \mathrm{G} \quad (\xi > 0), \qquad \mathrm{G} \in \mathrm{L}^{\rho+1}(0, \mathrm{T}; \mathrm{W}).$$

Divisant par ξ, puis faisant tendre ξ vers zéro [(4), (5)], on en déduit que

$$\int_0^s (g - \beta(u'), \mathrm{G})\, dt \geqq 0 \text{ pour toute } \mathrm{G} \in \mathrm{L}^{\rho+1}(0, \mathrm{T}; \mathrm{W}),$$

d'où $g = \beta(u')$.

6. Voici un résultat de régularité : *supposons que f satisfasse à* (4) *et à*

$$(12) \qquad f \in \mathrm{L}^2(0, \mathrm{T}; \mathrm{V}).$$

Supposons Ω borné de frontière régulière. *Alors la solution u du problème du* n° 5 *satisfait, en outre, à*

$$(13) \qquad u \in \mathrm{L}^\infty(0, \mathrm{T}; \mathrm{H}^2(\Omega)) \quad (^6), \qquad u' \in \mathrm{L}^\infty(0, \mathrm{T}; \mathrm{H}).$$

En effet, on prend pour w_j les fonctions propres dans V de $-\Delta : -\Delta w_j = \lambda_j w_j$; Γ est supposée assez régulière pour que $w_j \in \mathrm{W}$. Alors (3) peut s'écrire

$$a(u''_m(t), w_j) + (\Delta u_m(t), \Delta w_j) + (\beta(u'_m(t)), -\Delta w_j) = a(f(t), w_j),$$

d'où l'on déduit que

$$\| u'_m(t) \|_V \leq c, \qquad \| u_m(t) \|_{H^2(\Omega)} \leq c \tag{14}$$

et le résultat suit.

7. Chacune des méthodes précédentes est susceptible de généralisations diverses à des systèmes

$$A(t)\, u(t) + u''(t) + \beta(u'(t)) = f(t),$$

où A (t) est une famille d'opérateurs non bornés dans H [*cf.* (7)] et β un opérateur non linéaire convenable. On peut aussi considérer des conditions aux limites non linéaires et des données initiales $u(0) = u_0$ et $u'(0) = u_1$ non nulles.

Les détails paraîtront prochainement.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) Pour des résultats locaux, pour des systèmes généraux, *cf.* J. LERAY, *Princeton notes*, 1952; *cf.* aussi PH. A. DIONNE, *J. Anal. Math.*, 1962-1963. Pour des résultats globaux récents, pour des équations hyperboliques différentes, *cf.* K. JÖRGENS, *Math. Z.*, 77, 1961, p. 295-308; I. E. SEGAL, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 91, 1963, p. 129-135.

(2) Ce problème nous a été suggéré par M. L. Amerio.

(3) i. e. $\int_0^T (u_\nu(t) - u(t), v(t))_V \, dt \to 0$ pour toute $v \in L^1(0, T; V)$.

(4) Procédé emprunté à la démonstration du théorème 4, p. 344, de G. MINTY, *Duke Math. J.*, 29, 1962, p. 341-346.

(5) L'idée d'utiliser (4) — de façon techniquement différente — pour certains systèmes *paraboliques* est due à F. BROWDER (sous presse).

(6) $H^2(\Omega) = \{ v \mid D^p v \in L^2(\Omega), |p| \leq 2 \}$.

(7) J.-L. LIONS, Springer, Collection jaune, t. 111, 1961.

SÉRIES TRIGONOMÉTRIQUES. — *Conditions de structure pour certains modes de convergences des séries de Fourier.* Note (*) de M. **László Leindler**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Soit $f(x)$ une fonction de carré intégrable sur $(0, 2\pi)$, de période 2π, et ayant la série de Fourier

$$f(x) \sim \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos nx + b_n \sin nx). \tag{1}$$

Désignons par $E_n^{(2)}(f)$ l'approximation de $f(x)$ la meilleure en moyenne par des polynomes trigonométriques d'ordre au plus $n-1$, c'est-à-dire

$$E_n^{(2)}(f) = \pi \sum_{k=n}^{\infty} (a_k^2 + b_k^2).$$

Nous avons réussi à prouver le théorème suivant :

THÉORÈME 1. — *Soit* $\lambda(x)$ $(x \geqq 1)$ *une fonction non décroissante, satisfaisant à l'inégalité*

$$\sum_{n=m}^{\infty} \frac{1}{n\lambda(n)} \leqq O(1) \frac{1}{\lambda(m)}.$$

Alors, les conditions suivantes sont équivalentes :

(i) $$\int_0^1 \frac{1}{t^2 \lambda\left(\frac{1}{t}\right)} \left(\int_0^{2\pi} [f(x+t) - f(x-t)]^2 \, dx \right)^{\frac{1}{2}} dt < \infty;$$

(ii) $$\int_0^1 \frac{1}{t^2 \lambda\left(\frac{1}{t}\right)} \left(\int_0^{2\pi} [f(x+2t) + f(x-2t) - 2f(x)]^2 \, dx \right)^{\frac{1}{2}} dt < \infty;$$

(iii) $$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda(n)} E_n^{(2)}(f) < \infty.$$

En utilisant des résultats de Stetchkine [1], Salem et Zygmund [2] et l'auteur [3], on peut en déduire les théorèmes suivants :

THÉORÈME 2. — *La condition*

$$\int_0^1 \frac{1}{t^{\frac{3}{2}}} \left(\int_0^{2\pi} [f(x+2t) + f(x-2t) - 2f(x)]^2 \, dx \right)^{\frac{1}{2}} dt < \infty$$

entraîne la convergence absolue de l'expression (1).

THÉORÈME 3. — *La condition*

$$\int_0^1 \frac{1}{t\sqrt{|\ln t|}} \left(\int_0^{2\pi} [f(x+2t) + f(x-2t) - 2f(x)]^2 \, dx \right)^{\frac{1}{2}} dt < \infty$$

entraîne que la série

$$\frac{a_0}{2} + \sum \pm (a_n \cos nx + b_n \sin nx)$$

converge uniformément avec presque toute répartition des signes

THÉORÈME 4. — *La condition*

$$\int_0^1 \frac{1}{t}\left(\int_0^{2\pi}[f(x+2t)+f(x-2t)-2f(x)]^2\,dx\right)^{\frac{1}{2}} dt<\infty$$

entraîne la convergence inconditionnelle de l'expression (1), *ce qui veut dire que la série* (1) *converge avec tout arrangement de ses termes.*

Le théorème 2 contient de nombreux résultats connus dans des cas spéciaux.

Les analogues locaux des théorèmes précédents ainsi que leurs analogues concernant certains systèmes de polynomes sont aussi valables.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) С. В. Стечкин, об абсолютной сходимости ортогональных рядов Доклады Академии наук СССР, 29 (71), 1951, p. 225-231.

(2) R. SALEM et A. ZYGMUND, *Acta Mathematica* (Uppsala), 91, 1954, p. 245-301.

(3) L. LEINDLER, *Studia Mathematica*, 23, 1963, p. 113-117.

(*Université de Szeged, Hongrie.*)

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur la stabilité de la solution nulle de certains systèmes différentiels dans les cas critiques.* Note (*) de M. **Maurice Roseau**, présentée par M. Henri Villat.

On se propose de décrire une méthode permettant de reconnaître le caractère stable ou instable de la solution $x = 0$ du système différentiel

$$\frac{dx}{dt} = [A + \mu P(t) + \mu^2 R(t, \mu)] x; \qquad (1)$$

x désigne l'élément d'un espace vectoriel complexe X_n à n dimensions, μ est un paramètre positif petit, $P(t)$ et $R(t, \mu)$ sont des matrices d'ordre n continues et périodiques par rapport à t réel, de période T indépendante de μ, A est une matrice constante dont les valeurs propres ont leur partie réelle négative pour les unes, nulle pour les autres.

La méthode employée consiste en la substitution au système (1) du système :

$$\frac{dx}{dt} = [A + \mu S + \mu^2 O(t, \mu)] x, \qquad (2)$$

où S est une matrice constante, $O(t, \mu)$ une matrice bornée — équivalant au point de vue de la stabilité de la solution nulle à (1), pourvu que μ soit assez petit.

Soient $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_k$, avec $k \leq n$ les valeurs propres distinctes de A; on sait qu'à chacune des valeurs λ_j on peut associer un entier positif, l'indice ν_j défini par la propriété suivante : ν_j est le plus petit entier positif tel que

$$(A - \lambda_j I)^{\nu_j+1} x = 0 \Rightarrow (A - \lambda_j I)^{\nu_j} x = 0.$$

Les sous-espaces $\mathfrak{M}_j$ décrits par les éléments x tels que $(A - \lambda_j I)^{\nu_j} x = 0$ sont deux à deux sans élément commun autre que zéro, et leur somme directe est X_n. Avec

$$x = x_1 + x_2 + \ldots + x_k, \qquad x_j \in \mathfrak{M}_j,$$

on définit les matrices de projection E_j par $E_j x = x_j$; on sait que les matrices A et E_j sont permutables.

1° On établit d'abord qu'on peut toujours faire en sorte que les valeurs propres de A vérifient la condition

$$\lambda_j - \lambda_p \not\equiv 0 \mod\left(\frac{2\pi i}{T}\right) \qquad (j \neq p,\ i^2 = -1). \qquad (3)$$

Supposons le contraire, par exemple $\lambda_1 - \lambda_2 = (2q\pi i)/T$, q entier. Effectuant sur (1) la substitution

$$y = \exp\left(-\frac{2q\pi i}{T} E_1 t\right) x \qquad (4)$$

on aboutit à

$$\frac{dy}{dt}=[B+\mu\mathfrak{T}(t)+\mu^2\mathcal{R}(t,\mu)]y, \tag{5}$$

avec

$$B=A-\frac{2q\pi i}{T}E_1,$$

$\mathfrak{T}(t)$ et $\mathcal{R}(t,\mu)$ matrices périodiques de période T. La matrice $\exp[-(2q\pi i/T)\,E\,t]$ étant périodique en t et inversible, le système (5) a, en ce qui concerne sa solution nulle, mêmes caractères de stabilité que (1).

Par ailleurs, on peut démontrer que les valeurs propres de la matrice B sont $\lambda_2, \lambda_3, \ldots, \lambda_k$ avec pour indices correspondants Sup $(\nu_1, \nu_2), \nu_3, \ldots, \nu_k$. Itérant ce procédé, on voit qu'on pourra toujours, si cela était nécessaire, parvenir à un système de même structure que (1), ayant mêmes caractères de stabilité, et pour lequel la condition (3) sera satisfaite. On fera désormais cette hypothèse avec les notations de (1).

2° Pour passer du système (1) au système (2) on effectue une transformation du type $y=[I-\mu H(t)]\,x$, $H(t)$ désignant une matrice périodique en t de période T, qu'on détermine ainsi que S comme suit :

Soit $X(t)$ la matrice définie par

$$\frac{dX}{dt}=AX, \qquad X(0)=I;$$

on peut démontrer, compte tenu de (3), que l'équation linéaire

$$\int_0^T X^{-1}(\tau)\,\tilde{S}\,X(\tau)\,d\tau=\int_0^T X^{-1}(\tau)\,P(\tau)\,X(\tau)\,d\tau$$

définit uniquement la matrice constante $\tilde{S}$. On peut alors prendre : $S=\tilde{S}+AU-UA$, où U est une matrice constante arbitraire d'ordre n, et l'on a

$$H(t)=U+\int_0^t X(t-\tau)\,(P(\tau)-\tilde{S})\,X(\tau-t)\,d\tau.$$

3° On fait maintenant l'hypothèse que les valeurs propres imaginaires pures de A ont chacune un indice égal à 1. On peut aisément voir que les transformations visées au paragraphe 1, s'il y a lieu, n'altèrent pas cette propriété. On supposera, simplement pour simplifier les écritures, qu'il y a seulement deux telles valeurs propres $i\omega_1$, $i\omega_2$ d'ordres de multiplicité algébrique p et q; on peut donc trouver une matrice inversible M telle que les éléments a_{kr} de $\mathfrak{A}=M^{-1}AM$ soient nuls si $k\neq r$ et $k\leqq p+q$ ou $r\leqq p+q$; en outre,

$$a_{kk}=i\omega_1 \quad \text{si} \quad 1\leqq k\leqq p,$$
$$a_{kk}=i\omega_2 \quad \text{si} \quad p+1\leqq k\leqq p+q.$$

On effectue sur le système (2) la transformation $x = My$, qui conduit à

$$\frac{dy}{dt} = [\mathcal{A} + \mu\mathcal{B} + \mu^2 O(t, \mu)]y,$$

avec

$$\mathcal{B} = M^{-1}SM = M^{-1}\tilde{S}M + \mathcal{A}V - V\mathcal{A},$$

$V = M^{-1}UM$ matrice arbitraire comme U.

On met en évidence dans la matrice $\mathcal{B}$ les blocs $\mathcal{B}_{kr}$ $(k, r = 1, 2, 3)$, délimités par les lignes de rang 1 à p, $p+1$ à $p+q$, $p+q+1$ à n et les colonnes analogues ($\mathcal{B}_{11}$ est ainsi le bloc des éléments de $\mathcal{B}$ dont les rangs de ligne et colonne sont compris entre 1 et p inclus). On peut montrer que $\mathcal{B}_{11}$ et $\mathcal{B}_{22}$ sont insensibles au choix de V; par contre, on peut calculer V de telle sorte que $\mathcal{B}_{kr} = 0$ si $k \neq r$. On établit en employant la seconde méthode de Liapounoff que, si les valeurs propres des matrices $\mathcal{B}_{11}$, $\mathcal{B}_{22}$ ont toutes leur partie réelle négative, $x = 0$ est pour $\mu > 0$ assez petit, solution asymptotiquement stable de (1).

Si les parties réelles de ces valeurs propres sont négatives ou nulles, on se trouve de nouveau dans un cas critique dont l'étude peut être faite par examen d'approximations d'ordre supérieur qu'on discutera dans une Note prochaine.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Détermination d'un filtre fonctionnant suivant le principe de Whittaker.* Note (*) de M. **Michel Ritout**, transmise par M. Léopold Escande.

La notion de filtre linéaire permet de généraliser à la variable continue l'application du principe de Whittaker au lissage des relevés expérimentaux.
Dans cette Note, les fonctions qui interviennent sont supposées appartenir à l'espace L.

1. *Rappels* ([2]). — On dit que la fonction réelle $h(x)$ approche la fonction réelle $f(x)$ au sens de Whittaker si la quantité

$$\Gamma = \lambda^2 S + \Phi \tag{1}$$

est minimale, avec
Φ, caractéristique de l'écart entre f et h :

$$\Phi = \int_{-\infty}^{+\infty} [f(x) - h(x)]^2 \, dx;$$

S, caractéristique de la régularité ([2]) de h :

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} [h'''(x)]^2 \, dx;$$

λ^2, pondération arbitraire caractérisant le compromis régularité-approximation (1).

2. *Filtre à bande passante bornée.* — *a.* On se propose de déterminer la fonction G(u) de support $(-L, +L)$, gain du filtre linéaire ([1]) qui au signal $f(x)$ associe la réponse $h(x)$ approximation Whittaker de $f(x)$.

D'après le paragraphe précédent, il faut réaliser le minimum de l'intégrale

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \{[f(x) - h(x)]^2 + \lambda^2 [h'''(x)]^2\} \, dx.$$

b. Si l'on suppose que h', h'', h''' existent et appartiennent à l'espace L, comme la transformée de Fourier conserve les normes, il vient

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \{|F(u) - H(u)|^2 + \varepsilon^6 u^6 |H(u)|^2\} \, du,$$

avec $\varepsilon^6 = (2\pi)^6 \lambda^2$ et les correspondances

$$f(x) \overset{\text{TF}}{\longleftrightarrow} F(u),$$
$$h(x) \overset{\text{TF}}{\longleftrightarrow} H(u).$$

Or, si l'on se rappelle ([1]) que

$$H(u) = 0 \quad \text{si} \quad |u| > L,$$
$$H(u) = F(u)\,G(u) \quad \text{si} \quad |u| \leq L,$$

il vient

$$\Gamma = \int_{-L}^{L} |F(u)|^2 \{ |1 - G(u)|^2 + \varepsilon^6 u^6 |G(u)|^2 \} du + \int_{|u|>L} |F(u)|^2 du.$$

c. On en tire la fonction G (u) qui rend Γ minimal :

$$G(u) = \frac{1}{1+\varepsilon^6 u^6}, \qquad -L \leq u \leq L,$$

$$G(u) = 0, \qquad |u| > L.$$

3. *Filtre Whittaker*. — En remarquant que le réglage du paramètre ε suffit pour limiter la bande passante, on appellera filtre Whittaker le filtre de gain

$$G(u) = \frac{1}{1+\varepsilon^6 u^6} \qquad |u| < \infty.$$

A ce filtre correspond la formule de lissage

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)\, g(x-y)\, dy,$$

$g(x)$ étant la transformée inverse de G (u) :

$$g(x) = \frac{\eta}{3} e^{-\eta|x|} \left\{ e^{-\eta|x|} + 2\cos\left(-\sqrt{3}\,\eta|x| + \frac{\pi}{3}\right) \right\} \qquad \text{si} \quad \eta = \frac{\pi}{\varepsilon}$$

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) J. Arsac, *Transformation de Fourier et théorie des distributions*.

(2) Whittaker et Robinson, *The Calculus of Observations*.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Justification théorique de l'utilisation des piles en compilation.* Note (*) de M. **Claude Pair**, présentée par M. Henri Villat.

Étant donné un ensemble fini totalement ordonné, on présente un algorithme permettant de le réordonner pour un type de relations. On applique les résultats obtenus à la compilation de certains langages.

Introduction. — Toute phrase π d'un langage L « context-free » est obtenue par une *construction formative* (en abrégé C. F.), c'est-à-dire une suite de dérivations [1] d'un axiome de L. Chaque signe non terminal A entrant dans cette C. F. a une dérivation terminale α, qui est un intervalle de π : nommons *sous-phrase* de π chacun de ces α, et E leur ensemble. La C. F. peut être effectuée en récrivant à chaque étape le premier (resp. dernier) signe non terminal : elle est alors dite gauche (resp. droite).

La compilation de π demande la compilation préalable des sous-phrases strictement contenues dans π. On est conduit à définir dans E un ordre S de compilation et un ordre d'utilisation de résultats.

On peut choisir l'ordre S défini par

$$\alpha \mathrm{S} \beta \Leftrightarrow \alpha \subset \beta \quad (^2) \qquad \text{ou} \qquad (\alpha \cap \beta = \emptyset \text{ et } \alpha\, p\, \beta),$$

où p est un ordre sur E, qui sera défini précisément plus loin; ici ($\alpha \cap \beta = \emptyset$ et $\alpha\, p\, \beta$) signifie que, dans l'ordre d'écriture, tout signe de α précède tout signe de β.

Théorème 1. — *Soit dans un ensemble* E *deux relations d'ordre strict* R *et* P, P *étant un ordre total. Appelons triplet* $\mathfrak{T}$ *tout triplet* (a, b, c) *d'éléments de* E *distincts et tels que* $a\mathrm{R}b$, *a et c non* R-*comparables, b et c non* R-*comparables.*

Pour que la relation S définie dans E par la

Définition 1 :

$$\alpha \mathrm{S} \beta \Leftrightarrow \alpha \mathrm{R} \beta \qquad \text{ou} \qquad (\alpha \mathrm{P} \beta \text{ et } \beta \overline{\mathrm{R}} \alpha) \quad (^3)$$

soit un ordre total strict, il faut et il suffit que :

C 1 : Si (a, b, c) est un triplet $\mathfrak{T}$, $b\mathrm{P}c \rightarrow a\mathrm{P}c$.

Étude d'un modèle où se trouve une relation telle que S. — E est un ensemble fini muni d'une relation d'ordre strict R. On peut toujours se ramener au cas où il existe un élément maximal m. Soit C une suite finie de suites finies de E :

a. $c_0 = m$;

b. Si c_n est vide, c_n est le dernier élément de C;

c. Sinon, soit e le dernier élément de c_n. S'il existe parmi les R-prédécesseurs de e un x tel que pour tout $p \in [0, n]$, $x \notin c_p$, s_{n+1} est obtenu en

enchaînant un tel x à droite de s_n. S'il n'existe aucun x, s_{n+1} est otenu en retirant e de s_n.

On définit ainsi dans E deux ordres totaux : N, ordre d'entrée dans C, et S, ordre de sortie. La suite C est une *pile* dans E.

THÉORÈME 2 :

$$\alpha S \beta \Leftrightarrow \alpha R \beta \quad \text{ou} \quad (\alpha N \beta \text{ et } \beta \bar{R} \alpha).$$

La construction automatique de S est particulièrement simple quand E est donné ordonnée par N. A chaque étape on connaît l'élément z qui peut seul entrer dans c_{n+1}. Et :

THÉORÈME 3. — *z entre dans c_{n+1}* $\Leftrightarrow z\mathrm{R}e$.

Une propriété de minimum. — A tout ordre total strict Q de E, associons

$$n_Q = \max_{\alpha \in E} n_Q(\alpha) \qquad \text{et} \qquad d_Q = \sum_{\alpha \in E} n_Q(\alpha),$$

où $n_Q(\alpha)$ est le nombre d'éléments β tels que :

a. $\beta Q \alpha$ ou $\beta = \alpha$;

b. il existe un γ, R-successeur de β, tel que $\alpha Q \gamma$.

THÉORÈME 4. — *Si* E *est un* R-*arbre, il existe une suite* C *dont l'ordre de sortie* S *réalise le minimum de n_Q et de d_Q pour tous les ordres* Q *tels que* $\alpha R \beta$ *entraîne* $\alpha Q \beta$.

PROBLÈME. — P et R étant données, peut-on trouver une pile C_0 telle que S, qui leur est associé par la définition 1, soit l'ordre de sortie de C_0 ?

Nous nous limitons au cas où E est un R-arbre; cependant, la plupart des résultats peuvent être étendus au cas général.

THÉORÈME 5. — *Pour qu'il existe une pile* C_0, *il faut et il suffit que soient réalisées les conditions* C 1 *et* C 2 *: si* (a, b, c) *est un triplet* $\mathfrak{T}$, $a\mathrm{P}c \rightarrow b\mathrm{P}c$. *Alors* C_0 *est unique.*

THÉORÈME 6. — *La condition nécessaire et suffisante pour que l'ordre d'entrée dans* C_0 *soit* P *est :*

C 3 : $\alpha R \beta \Rightarrow \beta P \alpha$.

C 3 *entraîne* C 1.

Lorsque P et S sont donnés, il existe un R et un seul, soit R_1, tel que C 2 et C 3 soient satisfaites

$$\alpha R_1 \beta \Leftrightarrow \alpha S \beta \quad \text{et} \quad \beta P \alpha$$

Mais E n'est pas nécessairement un R_1-arbre.

APPLICATION A LA COMPILATION. — L est un langage non ambigu construit sur un vocabulaire terminal T, décrit grâce à un vocabulaire non terminal N. Nous nous bornerons au cas où toutes les règles de L sont de l'un des types

(1) $\mathrm{A} ::= \mathrm{C}$,

(2) $\mathrm{A} ::= \mathrm{B} \times \mathrm{C}$,

(3) $\mathrm{A} ::= \mathrm{B}\, u\, \mathrm{D} v$,

où $\mathrm{A}, \mathrm{D} \in \mathrm{N}$; $\mathrm{B}, \mathrm{C} \in \mathrm{N}$ ou vide; $x, u, v \in \mathrm{T}$.

Soit T_1 l'ensemble des $x \in T$ intervenant dans les règles ([2]), T_2 et T_3 les ensembles des u et des v intervenant dans les règles ([3]). Nous supposons, bien que ce ne soit pas strictement nécessaire :

K 1 : T_1, T_2, T_4 sont disjoints deux à deux.

Toute sous-phrase d'une phrase π s'écrit sous la forme $\alpha = \beta t \gamma$ (v, éventuellement), où β, γ sont les sous-phrases maximales de α : nous posons $s(\alpha) = t$. L'ensemble E' des $s(\alpha)$ est formé des occurrences dans π des éléments de $T_1 \cup T_2$.

Définissons : $\alpha p \beta \Leftrightarrow s(\alpha)\, \mathrm{P} s(\beta)$, où P est l'ordre d'écriture, et

$$s(\alpha)\,\mathrm{R}s(\beta) \Leftrightarrow \alpha \subset \beta;$$

E et E' sont isomorphes. La recherche de l'ordre S de compilation revient à la recherche de l'ordre S' dans E' :

$$a\mathrm{S}'b \Leftrightarrow a\mathrm{R}b \quad \text{ou} \quad (a\mathrm{P}b \text{ et } b\overline{\mathrm{R}}a).$$

On remplace R par R_1 :

$$a\mathrm{R}_1 b \Leftrightarrow a\mathrm{S}'b \qquad \text{et} \qquad b\mathrm{P}a \Leftrightarrow a\mathrm{R}b \text{ et } b\mathrm{P}a.$$

Pour R_1, E' est un arbre vérifiant C 2 et C 3.

Il reste à tester $z\mathrm{R}_1 e$ (notations du théorème 3).

DÉFINITION 2 : $y \in T_1 \cup T_2$ (resp. $y \in T_1$) est *descendant gauche* (resp. *droit*) de $C \in N$ s'il existe une C. F. gauche (resp. droite) d'axiome C telle qu'une occurrence de y se trouve dans la première des dérivations de B dont le premier (resp. dernier) signe est terminal.

DÉFINITION 3. — On appelle *relation de priorité* la relation définie $\prec$ dans T par $x \prec y \Leftrightarrow$ il existe une règle $A :\,= BxC$ (v) telle que y soit descendant gauche de C.

THÉORÈME 7. — *Si e et z ($\in \pi$) sont des occurrences de x et y ($\in$ T), $z\mathrm{R}_1 e$ équivaut à $x \prec y$, à condition que :*

K 2 : *Si* $A ::= BxC$ (v) *et* $D ::= FyG$ (w) *sont deux règles, il est impossible qu'à la fois y soit descendant gauche de* C *et x descendant droit de* F.

THÉORÈME 8. — *Si $x \prec y$, il existe une phrase de* L *où une occurrence de x et une occurrence de y forment un couple (e, z).*

THÉORÈME 9. — K 1 *et* K 2 *assurent la non-ambiguïté syntactique de* L.

Ordre Q *d'utilisation des résultats.* — Toute sous-phrase s'écrit $\alpha = \beta t$, γ (v). On note

$$\alpha = \mathrm{O}(\beta) = \mathrm{O}(\gamma), \qquad \beta = o_1(\alpha), \qquad \gamma = o_2(\alpha);$$
$$\alpha \mathrm{Q} \beta \Leftrightarrow (\mathrm{O}(\alpha) \neq \mathrm{O}(\beta) \text{ et } \mathrm{O}(\alpha)\, \mathrm{S}\, \mathrm{O}(\beta))$$

ou

$$(\exists \gamma \in \mathrm{E},\ \alpha = o_2(\gamma) \text{ et } \beta = o_1(\gamma)).$$

THÉORÈME 10 :

$$\alpha \mathrm{Q} \beta \Leftrightarrow \alpha \mathrm{V} \beta \qquad \text{ou} \qquad (\alpha \mathrm{S} \beta \text{ et } \beta \overline{\mathrm{V}} \alpha),$$

avec

$$\alpha \mathrm{V} \beta \Leftrightarrow \beta = o_1 \, [\mathrm{O}(\beta)] \quad \text{et} \quad \alpha \subset \mathrm{O}(\beta) \text{ et } \mathrm{O}(\beta) \, p \, \alpha;$$

E *est un* V-*arbre satisfaisant à* C 2 *et* C 3 *pour* V *et l'ordre total* S.

AUTRES APPLICATIONS. — 1. Transformations d'une phrase en « notations polonaises ».

2. Affectation de mémoires aux identificateurs d'un programme Algol.

3. La transformation de P en S donne naissance à deux méthodes de tri.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) Pour les termes non définis ici, *voir* GENUYS, *Commentaires sur le langage Algol Chiffres*, 1, 1962).

(2) Dans toute cette étude, $\subset$ est le signe de l'inclusion stricte.

(3) $\overline{\mathrm{R}}$ est le signe de la relation non R.

(*Centre de Calcul automatique*, 13, *place Carnot, Nancy.*)

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Une remarque sur les normes de matrices; application aux méthodes de directions alternées à deux dimensions avec opérateur de perturbation.* Note (*) de M. **Jack Guittet**, présentée par M. Henri Villat.

Suite à une Note précédente ([1]).

Introduction. — La résolution de l'équation

$$\text{(1)} \qquad Ax = k$$

par les méthodes dites de « directions alternées » [([2]), ([3]), ([4])] suppose que l'opérateur A est hermitien défini positif, et qu'il peut se mettre sous la forme

$$\text{(2)} \qquad A = A_1 + A_2,$$

les matrices A_1 et A_2 étant hermitiennes et telles que $A_1 + r$ et $A_2 + r$ soient « facilement » inversibles (elles seront, par exemple, tridiagonales, ou triangulaires, ou tridiagonales par blocs).

Nous étendons ici l'application de ces méthodes au cas où la matrice A, définie positive, se met sous la forme

$$\text{(3)} \qquad A = A_1 + A_2 + A_3,$$

les matrices A_1 et A_2 étant hermitiennes et telles que $A_1 + r$ et $A_2 + r$ soient facilement inversibles, la matrice A_3 étant une matrice résiduelle de perturbation.

Rappelons que, S étant une matrice $n\times n$ hermitienne définie positive, on définit la norme relativement à S d'une matrice $n\times n$ quelconque M par

$$\text{(4)} \qquad \| M \|_S = \sup_{x\neq 0} \frac{\langle SMx, Mx\rangle^{\frac{1}{2}}}{\langle Sx, x\rangle^{\frac{1}{2}}}.$$

On a

$$\text{(5)} \qquad \| M \|_S = \| sMs^{-1} \|,$$

$$\text{(5')} \qquad \| M \|_{S^{-1}} = \| s^{*-1} M s^* \|,$$

où

$$S = s^* s.$$

Par conséquent, N étant une matrice $n\times n$ quelconque,

$$\text{(6)} \qquad \| I - NS \|_S = \| I - sNs^* \|,$$

$$\text{(6')} \qquad \| I - SN \|_{S^{-1}} = \| I - sNs^* \|.$$

On en déduit le

LEMME. — *Si* S *et* N *sont deux matrices hermitiennes,* S *étant définie positive, on a*

$$(7)\qquad \| I - NS \|_S = \| I - SN \|_{S^{-1}} = \rho(I - NS),$$

où, de façon générale, ρ (M) *désigne le rayon spectral de* M.

En effet, N étant hermitienne, $I - sNs^*$ l'est aussi, et sa norme égale son rayon spectral. Comme $I - sNs^*$ et $s^{-1}[I - sNs^*]s = I - NS$ sont des matrices semblables, elles ont même spectre, et par conséquent même rayon spectral. L'application des égalités (6) et (6′) démontre le lemme.

Si α (M) et β (M) désignent respectivement des bornes inférieure et supérieure du spectre d'une matrice quelconque M, borné précisément par λ^- (M) et λ^+ (M), on a le

THÉORÈME. — *Si* S *et* N *sont deux matrices* $n \times n$ *hermitiennes,* S *étant définie positive, on a*

$$(8)\qquad \| I - NS \|_S = \| I - SN \|_{S^{-1}} \leqq \sup \{ | I - \alpha(N)\,\alpha(S) |, | I - \beta(N)\,\beta(S) | \}.$$

En effet,

$$(9)\qquad \rho(I - NS) = \sup \{ | I - \lambda^-(NS) |, | I - \lambda^+(NS) | \}$$

et

$$\lambda^-(NS) = \lambda^-(sNs^*) = \inf_{x \neq 0} \frac{\langle x, sNs^*x \rangle}{\langle x, x \rangle} \geqq \inf_{x \neq 0} \frac{\langle s^*x, Ns^*x \rangle}{\langle s^*x, s^*x \rangle} \inf_{x \neq 0} \frac{\langle x, ss^*x \rangle}{\langle x, x \rangle} \geqq \lambda^-(N)\,\lambda^-(ss^*),$$

d'où, puisque $\lambda^-(ss^*) = \lambda^-(s^*s) = \lambda^-(S)$,

$$\lambda^-(NS) \geqq \lambda^-(N)\,\lambda^-(S) \geqq \alpha(N)\,\alpha(S).$$

De même, on a

$$\lambda^+(NS) \leqq \lambda^+(N)\,\lambda^+(S) \leqq \beta(N)\,\beta(S).$$

On en déduit alors de (9) et des deux inégalités précédentes que

$$\rho(I - NS) \leqq \sup \{ | I - \alpha(N)\,\alpha(S) |, | I - \beta(N)\,\beta(S) | \},$$

d'où l'inégalité (8) par application de (7).

APPLICATION AUX MÉTHODES DE DIRECTIONS ALTERNÉES. — 1. Soit à résoudre l'équation (1), où A est une matrice hermitienne définie positive pouvant se mettre sous la forme (3).

Première méthode. — Cette méthode, définie par le schéma

$$(10)\qquad \begin{cases} (A_1 + r)\,y_{n+\frac{1}{2}} = (r - A_1 - A_3)\,y_n + k, \\ (A_2 + r)\,y_{n+1} = (r - A_2 - A_3)\,y_{n+\frac{1}{2}} + k \\ \qquad (y_0 \text{ choisi quelconque}) \end{cases}$$

se réduit à la méthode de Diakonov-Kellog lorsqu'on remplace par zéro la matrice A_3. Si le paramètre r est bien choisi, y_n et $y_{n+(1/2)}$ tendent respectivement vers y, et $y_{1/2}$ étant égale à x, solution de (1).

Déterminons « au mieux » le paramètre r.

On peut écrire

$$y_{n+1} - y = T_2 T_1 (y_n - y),$$

avec

$$T_i = (A_i + r)^{-1} (A_3 + A_i - r) = I - (A_i + r)^{-1} (2r - A_3) \qquad (i = 1, 2).$$

Supposons r assez grand pour que $2r - A_3$ soit définie positive, et appliquons le théorème à la matrice T_i, en prenant $N = (A_i + r)^{-1}$ et $S = 2r - A_3$.

Soit, de plus,

$$\alpha_0 \leqq \alpha_1, \alpha_2,$$
$$\beta_0 \geqq \beta_1, \beta_2.$$

On obtient

$$\alpha(N) = (r + \beta_0)^{-1}, \qquad \beta(N) = (r + \alpha_0)^{-1};$$
$$\alpha(S) = 2r - b_3, \qquad \beta(S) = 2r - \alpha_3.$$

L'application du théorème donne

$$T_{i(2r - A_3)} \leqq \sup \left\{ \left| I - \frac{2r - \beta_3}{r + \beta_0} \right|, \left| I - \frac{2r - \alpha_3}{r + \alpha_0} \right| \right\} = t(r) \qquad (i = 1, 2)$$

et, par conséquent,

$$\rho(T_2 T_1) \leqq \| T_2 T_1 \|_{(2r - A_3)} \leqq t^2(r). \tag{11}$$

L'étude de $t^2(r)$ donne le

Théorème de convergence 1. — *Si* $r > 1/2\, \beta_3 > 1/2\, \alpha_3 > -\alpha_0$, *le schéma* (10) *converge.*

De plus, la valeur de r rendant minimale l'estimation (11) *de la borne supérieure du rayon spectral de la matrice de réduction d'erreur* $T_2 T_1$, *est donnée par l'expression*

$$r^* = \frac{\alpha_3 + \beta_3}{4} + \sqrt{\left(\frac{\beta_3 - \alpha_3}{4}\right)^2 + \left(\alpha_0 + \frac{\alpha_3}{2}\right)\left(\beta_0 + \frac{\beta_3}{2}\right)} \tag{12}$$

et la réduction de norme correspondante est, par itération,

$$t^2 = \left[1 - \frac{2\alpha_0 + \alpha_3}{r^* + \alpha_0}\right]^2 = \left[\frac{2\beta_0 + \beta_3}{r^* + \beta_0} - 1\right]^2. \tag{13}$$

Deuxième méthode. — Cette méthode est définie par le schéma

$$\left\{ \begin{array}{l} (A_1 + r)\, x_{n+\frac{1}{2}} = (r - A_2 - A_3)\, x_n + k, \\ (A_2 + r)\, x_{n+1} = (r - A_1 - A_3)\, x_{n+\frac{1}{2}} + k \\ \qquad (x_0 \text{ choisi quelconque}). \end{array} \right. \tag{14}$$

Elle se réduit à la méthode de Peaceman-Rachford lorsqu'on remplace par zéro la matrice A_3. La matrice de réduction du système est

$$T = (A_2 + r)^{-1} (r - A_1 - A_3) (A_1 + r)^{-1} (r - A_2 - A_3).$$

Son rayon spectral est le même que celui de la matrice semblable

$$\tilde{T} = (r - A_1 - A_3)(A_1 + r)^{-1}(r - A_2 - A_3)(A_2 + r)^{-1} = \tilde{T}_i \tilde{T}_2,$$

où

$$\tilde{T}_i = I - (2r - A_3)(A_i + r)^{-1}.$$

En appliquant le théorème à la matrice $\tilde{T}_i$, on obtient

$$\|\tilde{T}_i\|_{(2r - A_3)^{-1}} = \|T_i\|_{(2r - A_3)} \quad \text{et} \quad \rho(T) \leqq t^2(r) \tag{15}$$

et la détermination du paramètre optimal r est le même que pour la méthode précédente. On peut donc énoncer le

Théorème de convergence 2. — *Si* $r > 1/2\,\beta_3 > 1/2\,\alpha_3 > -\alpha_0$ *: le schéma* (14) *converge.*

De plus, la valeur de r rendant minimale l'estimation (15) *de la borne supérieure du rayon spectral de la matrice de réduction d'erreur* T *est donnée par l'expression* (12), *la réduction de norme correspondante étant par itération, donnée par* (13).

3. *Remarque.* — Dans le cas particulier où la matrice A_3 s'annule, on retrouve le paramètre $r = \sqrt{\alpha_0 \beta_0}$ et la réduction de norme

$$t^2 = \left[\frac{\sqrt{\beta_0}\,\sqrt{\alpha_0}}{\sqrt{\beta_0}\,\sqrt{\alpha_0}}\right]^2$$

de Peaceman-Rachford.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 595.

(2) R. S. Varga, *Matrix Iterative Analysis*, 1962.

(3) G. E. D'Jakonvov, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 143, 1962, p. 21-24.

(4) Pr. B. Kellog, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* (sous presse).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les propriétés des champs aléatoires continus et homogènes.* Note (*) de M. **Zoran Pop-Stojanović**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Le sujet de cette Note est l'étude des champs aléatoires, continus et homogènes donnés dans R^2, se présentant comme des notions analogues au processus aléatoire complexe stationnaire dans le sens général, et qui furent introduits dans les travaux de Yaglom (1), Ito (2) et Tschang-Tse-Pay (3).

Définition 1. — Une famille de variables aléatoires complexes $x(s, t)$ ($\underline{s}$ et $\underline{t}$ des nombres réels), est dite champ aléatoire continu et homogène, si l'on a :

(i) $\underline{E}\,|x(s, t)|^2 < +\infty$;

(ii) $\lim \underline{E}\,|x(s+h_1, t+h_2) - x(s, t)|^2 = 0$,

$$h_1 \to 0, \qquad h_2 \to 0,$$

et la fonction :

(iii) $\underline{E}\left(x(s+m, t+n)\,\overline{x(m, n)}\right)$ ne dépend pas de m ni de n.

La fonction donnée sous (iii) sera désignée par $B_x(s, t)$.

La fonction $B_x(s, t)$ est une fonction corrélative du champ aléatoire continu et homogène $\{x(s, t)\}$ qui est continue, positivement définie, possédant la représentation suivante :

$$B_x(s, t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(s\lambda + t\mu)}\, dF_x(\lambda, \mu),$$

où

$$F_x(\lambda, \mu)$$

est une fonction de distribution à deux dimensions, non normée, qui sera dite, d'après l'analogie chez les processus, une fonction spectrale du champ $\{x(s, t)\}$.

Il est bien connu (4) que chaque champ aléatoire homogène $\{x(s, t)\}$ a la représentation spectrale suivante :

$$(\star) \qquad x(s, t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(s\lambda + t\mu)}\, dZ_x(\lambda, \mu),$$

où $Z_x(\lambda, \mu)$ est une fonction aléatoire de deux variables, possédant des accroissements indépendants et pour laquelle on a

$$\underline{E}\, Z_x(\Lambda)\,\overline{Z_x(\Lambda')} = \iint_{\Lambda\cdot\Lambda'} dF_x(\lambda, \mu).$$

Dans nos considérations nous aurons besoin d'opérer par les espaces de variables aléatoires dans lesquels on a défini le produit scalaire. Ce produit est défini, pour tous ces espaces, de la façon suivante :

$$(x, y) = \underline{E}(x\bar{y})$$

(où l'on comprend sous la notion de convergence, la convergence en moyenne du carré).

Avec le produit scalaire introduit de la façon expliquée, les $x(s, t)$, valuers du champ $\{x(s, t)\}$, forment un espace de Hilbert qui sera désigné par $\hat{\mathcal{H}}$.

Pour qu'on puisse introduire la notion de filtre pour les champs aléatoires, il est nécessaire premièrement d'introduire certaines restrictions pour les champs aléatoires. A savoir, on a introduit dans le travail [3] des notions de champ singulier et de champ régulier, qui correspondent aux notions de processus aléatoire déterministe (resp. complètement non déterministe).

Les notions mentionnées nous servent de base, notre but étant d'exprimer certaines propriétés des champs aléatoires homogènes réguliers à l'aide de la notion de filtre, que nous introduirons.

Soit donné un champ aléatoire $\{x(s, t)\}$; par H_x désignons le moindre espace linéaire fermé contenant toutes les valeurs $x(m, n)$; par $H_x(t)$ désignons le moindre sous-espace linéaire fermé de H_x contenant tous $x(m, n)$ pour lesquels on a

$$-\infty < m < +\infty \quad \text{et} \quad n \leqq t.$$

Soit, ensuite,

$$S_x = \bigcap_t H_x(t).$$

DÉFINITION 2. — Un champ aléatoire continu et homogène $\{x(s, t)\}$ sera dit singulier, si l'on a

$$S_x = H_x.$$

Prenant en égard le théorème connu de Rellich [5], donnant la représentation des éléments de l'espace de Hilbert, nous avons la représentation uniforme de l'élément $x(s, t)$ du champ aléatoire $\{x(s, t)\}$ suivante :

$$x(s, t) = \eta(s, t) + \xi(s, t),$$

où

$$\xi(s, t) \in H_x(0)$$

et $\eta(s, t)$ est orthogonal sur $H_x(0)$.

Posons, ensuite,

$$r_x^2(s, t) = \|\eta(s, t)\|^2.$$

Il est clair que

$$r_x^2(s, t) = r_x^2(s', t) \equiv r_x^2(t)$$

et

$$r_x^2(t_1) \leqq r_x^2(t_2) \quad \text{quand} \quad t_1 \leqq t_2,$$

ce qui signifie que la limite

$$\lim_{t \to \infty} r_x^2(t)$$

existe. Désignons cette limite par σ_x^2.

DÉFINITION 3. — Un champ aléatoire homogène $\{x(s, t)\}$ sera dit régulier, si l'on a

$$\sigma_\infty^2 = \mathrm{E}\,|x(s, t)|^2 = \|x\|^2.$$

Soit $h > 0$. Par $\mathrm{proj}_{\mathrm{H}_x(t-h)}\, x(s, t)$, désignons la projection de $x(s, t)$ sur l'espace $\mathrm{H}_x(t-h)$.

Posons

$$\hat{x}_h(s, t) = x(s, t) - \mathrm{proj}_{\mathrm{H}_x(t-h)}\, x(s, t).$$

Nous sommes maintenant en état d'introduire la notion suivante :

DÉFINITION 4. — Soit donné un champ aléatoire continu et homogène $\{x(s, t)\}$ ayant la représentation spectrale donnée par (★). Alors, il existe une fonction $\mathrm{C}_h(\lambda, \mu) \in \mathrm{L}^2(d\mathrm{F}_x(\lambda, \mu))$ telle que

$$\hat{x}_h(s, t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(s\lambda+t\mu)}\,\mathrm{C}_h(\lambda, \mu)\, d\mathrm{Z}_x(\lambda, \mu).$$

$\{\hat{x}_h(s, t)\}$ est un champ aléatoire continu et homogène dont la fonction spectrale est

$$\mathrm{F}_{\hat{x}_h}(\lambda, \mu) = \int_{-\infty}^{\lambda}\int_{-\infty}^{\mu} |\mathrm{C}_h(\lambda, \mu)|^2\, d\mathrm{F}_x(\lambda, \mu).$$

Un champ aléatoire continu et homogène $\{\hat{x}_h(s, t)\}$ sera dit filtre du champ aléatoire continu et homogène $\{x(s, t)\}$.

Profitant de notions et définitions introduites, nous sommes en état de donner la caractérisation suivante du champ aléatoire homogène régulier $\{x(s, t)\}$:

THÉORÈME. — *Il existe pour tout champ aléatoire continu et homogène régulier* $\{x(s, t)\}$ *un champ aléatoire continu et homogène régulier* $\{\tilde{x}(s, t)\}$ *tel qu'on obtient le champ aléatoire* $\{x(s, t)\}$ *comme filtre du champ* $\{\tilde{x}(s, t)\}$, *où l'on a*

$$x(s, t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(s\lambda+t\mu)}\,\mathrm{C}(\lambda, \mu)\, d\xi(\lambda, \mu),$$

où $d\xi(\lambda, \mu)$ *est la mesure aléatoire de Lebesgue et la fonction*

$$\mathrm{C}(\lambda, \mu) \in \mathrm{L}^2(d\mathrm{F}(\lambda, \mu)),$$

où F *est la fonction spectrale du champ* $\{\tilde{x}(s, t)\}$.

La démonstration de ce théorème s'ensuit de la définition et des propriétés du filtre du champ aléatoire qui fut introduit plus haut, ainsi que des théorèmes sur la représentation des champs aléatoires réguliers donnés par Tschang-Tse-Pay (5) et des résultats qui servent de conséquence du théorème de Paley-Wiener (6) et du travail de Karhunen (7) relatif à la représentation analogue pour les processus aléatoires.

Les démonstrations paraîtront ailleurs.

....

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) M. Yaglom, *Introduction à la théorie des fonctions aléatoires stationnaires; Succès de Sciences mathématiques*, VII, 5, (51), 1952, p. 3-158; *Quelques classes de champs aléatoires généralisés; Calcul des probabilités et ses applications*, II, 3, 1957.

(2) K. Ito, *Mém. Col. Sc. Univ. Kyoto*, A, 28, 1954, p. 209-223.

(3) Tschang-Tse-Pay, *About linear extrapolation of continuous random fields; Theory of probability and its applications*, II, 1, 1957.

(4) J. L. Doob, *Stochastic processes*, New-York, 1953.

(5) F. Rellich, *Math. Ann.*, 110, 1934, p. 342-356.

(6) R. Paley et N. Wiener, *Fourier transforms in complex domain*, New-York, 1939.

(7) K. Karhunen, *Ann. Acad. Sc. Fennicæ*, I, n° 37, 1947, p. 3-79; *Arkiv für Mat.*, 1, n° 2, 1950, p. 141-160.

(*Institut mathématique, Belgrade, Yougoslavie.*)

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Étude sur la compatibilité des conditions requises pour qu'une variable aléatoire limite* X *ait même domaine d'attraction que les variables aléatoires de la suite* X_i. Note (*) de M. **Pierre Ettinger**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une Note précédente [1], nous avons abordé le problème suivant :

Étant donnée une suite de variables aléatoires non nécessairement indépendantes $X_1, X_2, \ldots, X_p, \ldots$ de fonctions de répartition $F_1, F_2, \ldots, F_p, \ldots$ satisfaisant aux hypothèses suivantes :

1° tous les X_i sont du domaine d'attraction d'une même loi de type φ_{k,α_i} ($k = 1, 2, 3$ mais fixé ici).

2° la convergence de $F_i^n(a_{n,i}x + b_{n,i})$ vers φ_{k,α_i} ne dépend pas de i, c'est-à-dire que

a. $\forall i$,

$$|F_i^n(a_{n,i}x + b_{n,i}) - \varphi_{k,\alpha_i}(x)| < \varepsilon, \quad \forall \varepsilon > 0$$

pour x donné et $n > N(\varepsilon)$.

b. pour n fixé les $a_{n,i}$ et $b_{n,i}$ sont majorés.

3° $X_i \to X$ en loi.

Ceci posé, nous avons montré que X est du domaine d'attraction de $\varphi_{k,\alpha}$, α étant un point d'accumulation de l'ensemble des α_i, tout au moins s'il en existe un fini différent de zéro.

Une question restait à résoudre : les hypothèses ci-dessus sont-elles compatibles ? Un exemple [construit à partir d'un exemple de Gnedenko [2]] va le prouver.

Exemple : Soit

$$F_i(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 0, \\ 1 - e^{-x^{\nu_i}} & x > 0, \end{cases} \qquad \text{où} \quad \nu_i > 0.$$

1° Montrons que

$$F_i^n(a_{n,i}x + b_{n,i}) \to e^{-e^{-x}} \qquad \text{quand} \quad n \to +\infty,$$

où

$$a_{n,i} = \frac{1}{\nu_i}(\operatorname{Log} n)^{\frac{1}{\nu_i}-1}, \qquad b_{n,i} = (\operatorname{Log} n)^{\frac{1}{\nu_i}}, \qquad a_{n,i}x + b_{n,i} \to +\infty$$

$\forall x$ et i fixés car

$$a_{n,i}x + b_{n,i} = (\operatorname{Log} n)^{\frac{1}{\nu_i}}\left[\frac{x}{\nu_i \operatorname{Log} n} + 1\right] \sim (\operatorname{Log} n)^{\frac{1}{\nu_i}}.$$

C'est donc $F_i(x) = 1 - e^{-x^{\nu_i}}$ qui doit être utilisé, donc

$$F_i^n(a_{n,i}x + b_{n,i}) = \left\{1 - e^{-\operatorname{Log} n\left(\frac{x}{\nu_i \operatorname{Log} n}+1\right)^{\nu_i}}\right\}^n,$$

on fait alors un développement limité de $[1 + x/(\nu_i \operatorname{Log} n)]^{\nu_i}$ et l'on

prend le logarithme de $F_i^n(a_{n,i}x + b_{n,i})$ on trouve que

$$\operatorname{Log} F_i^n(a_{n,i}x + b_{n,i}) \to -e^{-x},$$

donc

$$F_i^n(a_{n,i}x + b_{n,i}) \to e^{-e^{-x}} \quad \text{quand} \quad n \to +\infty.$$

2° On pose maintenant

$$\nu_1 = 2,$$
$$\nu_i = 2 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \ldots + \frac{1}{2^{i-1}}, \qquad \forall i > 1,$$

alors $2 \leqq \nu_i < 3 \; \forall i$

a. Montrons que

$$|F_i^n(a_{n,i}x + b_{n,i}) - e^{-e^{-x}}| < \varepsilon, \quad \forall i, \quad \forall \varepsilon > 0,$$

pour x donné et $n > N(\varepsilon)$,

$$F_i^n(a_{n,i}x + b_{n,i}) = \left\{ 1 - e^{-\left[\operatorname{Log} n \left(\frac{x}{\nu_i \operatorname{Log} n} + 1\right)^{\nu_i}\right]} \right\}^n$$

Posons

$$f(x) = \left(1 + \frac{x}{\nu_i \operatorname{Log} n}\right)^{\nu_i},$$

un développement limité de Taylor, à l'ordre 1, au voisinage de zéro donne

$$f(x) = 1 + \frac{x}{\operatorname{Log} n} + \frac{(\nu_i - 1)x^2}{2\nu_i(\operatorname{Log} n)^2}\left(1 + \frac{\theta_n x}{\operatorname{Log} n}\right)^{\nu_i - 2},$$

avec $0 < \theta_n < 1 \; \forall_n$ et $n > N$ tel que $1 + (\theta_n x/\operatorname{Log} n) > 0$, ainsi

$$F_i(a_{n,i}x + b_{n,i}) = 1 - \frac{e^{-x}}{n} e^{-\frac{(\nu_i - 1)x^2}{2\nu_i \operatorname{Log} n}\left(1 + \frac{\theta_n x}{\nu_i \operatorname{Log} n}\right)^{\nu_i - 2}}.$$

On majore et minore alors $F_i^n(a_{n,i}x + b_{n,i})$ par des quantités indépendantes de ν_i et qui auront même limite.

$$0 \leqq \frac{\nu_i - 1}{2\nu_i} \frac{x^2}{\operatorname{Log} n}\left(1 + \frac{\theta_n x}{\nu_i \operatorname{Log} n}\right)^{\nu_i - 2} < \left(1 + \frac{|x|}{2 \operatorname{Log} n}\right)^{3-2},$$

donc

$$1 - \frac{e^{-x}}{n} \leqq F_i(a_{n,i}x + b_{n,i}) < 1 - \frac{e^{-x}}{n} e^{-\frac{x^2}{2 \operatorname{Log} n}\left(1 + \frac{|x|}{2 \operatorname{Log} n}\right)}$$

dès que n est assez grand on a donc

$$\left(1 - \frac{e^{-x}}{n}\right)^n \leqq F_i^n(a_{n,i} + b_{n,i}) < \left\{1 - \frac{e^{-x}}{n} e^{-\frac{x^2}{2 \operatorname{Log} n}\left(1 + \frac{|x|}{2 \operatorname{Log} n}\right)}\right\}^n.$$

On montre alors comme dans 1° que $[1 - (e^{-x}/n)]^n \to e^{-e^{-x}}$ et que

$$\left\{1 - \frac{e^{-x}}{n} e^{-\frac{x^2}{2 \operatorname{Log} n}\left(1 + \frac{|x|}{2 \operatorname{Log} n}\right)}\right\}^n \to e^{-e^{-x}}.$$

Comme ces deux quantités sont indépendantes de i, $\exists N(\varepsilon)$ tel que

$$n > N(\varepsilon) \Rightarrow |F_i(a_{n,i}x + b_{n,i}) - e^{-e^{-x}}| < \varepsilon \; \forall i$$

b. Nous devons maintenant montrer que pour n fixé les $a_{n,i}$ et $b_{n,i}$ sont majorés

$$a_{n,i} = \frac{1}{\nu_i}(\operatorname{Log} n)^{\frac{1}{\nu_i}-1}, \qquad b_{n,i} = (\operatorname{Log} n)^{\frac{1}{\nu_i}},$$

$$2 \leqq \nu_i < 3 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{3} < \frac{1}{\nu_i} \leqq \frac{1}{2},$$

donc

$$0 < a_{n,i} < \frac{1}{2}(\operatorname{Log} n)^{-\frac{1}{2}}, \qquad 0 < b_{n,i} < (\operatorname{Log} n)^{\frac{1}{2}}.$$

3° Il reste à montrer que $X_i \to X$ en loi, X ayant pour fonction de répartition

$$F(x) = \begin{cases} 0 & x \leqq 0, \\ 1 - e^{-x^3} & x > 0, \end{cases}$$

or pour x fixé, $1 - e^{-x^{\nu_i}}$ est continue en ν_i et comme on a pris

$$\nu_i = 2 + \frac{1}{2} + \ldots + \frac{1}{2^{i-1}} \qquad (\nu_i \to 3),$$

donc $F_i(x) \to F(x)$ en tout point.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963 (sous presse).

(2) B. V. GNEDENKO, *Ann. of Math.*, 44, n° 3, 1943.

(*Laboratoire de Statistique,*
118, *route de Narbonne, Toulouse.*)

PHOTOÉLASTICITÉ. — *Sur les contraintes au contact de deux cylindres à axes parallèles chargés normalement et tangentiellement.* Note (*) de MM. **Michel Heems, François Lagarde, Robert Courtel** et **Pierre Sorin**, présentée par M. Albert Caquot.

On observe par une méthode de photoélasticimétrie le début du glissement relatif de deux cylindres appuyés l'un contre l'autre par une force normale donnée. Lorsque la force tangentielle croît, on observe que le point de cisaillement maximal se rapproche de la surface et se déplace dans la direction de la force tangentielle vers le bord de fuite. La valeur du cisaillement maximal augmente avec la force tangentielle.

La base des études théoriques sur les corps en contact a été fournie par Hertz ([1]) qui calcula et vérifia expérimentalement la distribution des pressions au contact de deux corps élastiques chargés normalement. Beaucoup plus tard, Thomas et Hoersh ([2]) transformèrent la solution hertzienne en intégrales elliptiques permettant l'étude des contraintes sous la surface. Beeching et Nicholls ([3]), par un traitement différent, obtiennent les mêmes résultats, dont le point principal est le suivant : pour deux cylindres parallèles chargés normalement et uniformément par unité de longueur de génératrice selon une aire de contact de largeur $2a$, le cisaillement maximal τ^* se trouve sous la surface, sur l'axe de symétrie d'une section droite à une profondeur $z = 0{,}785\, a$. La valeur du cisaillement maximal est $\tau^* = 0{,}3\, p_{\max}$, $p_{\max}$ étant la pression maximale au centre de l'empreinte. Ce point est communément appelé « point de Hertz ».

Le cas des cylindres soumis à la fois à une force normale et à une force tangentielle n'a été abordé quantitativement que plus tard. Poritsky ([4]) et Smith et Liu ([5]) en ont fourni par des méthodes différentes une étude théorique concernant le cas de deux cylindres glissant sans rouler l'un sur l'autre, perpendiculairement à leur direction commune de génératrice. Dans les deux cas, il a été supposé qu'entre les cisaillements s en surface et les pressions p, on a la relation $s = f \times p$, f étant le coefficient de frottement dynamique, supposé le même partout. Dans les deux cas, il a été trouvé que, sous l'action des forces tangentielles de surface, le point de cisaillement maximal se rapproche de la surface, dans le sens de la force de frottement, et que la valeur du cisaillement maximal augmente.

Sur le plan quantitatif, les deux études diffèrent comme le montrent les résultats suivants :

D'après Poritsky, avec $f = 0{,}3$, τ^* augmente de 15 % et le point correspondant s'est rapproché de moitié vers la surface.

D'après Smith et Liu, avec $f = 0{,}33$, τ^* augmente de 43 % et le point correspondant se trouve sur la surface (il en est de même tant que $f \geq 1/9$).

La figure 1 montre la distribution des contraintes de cisaillement maximal [$\tau_{max} = 1/2\,(p - q)$] en chaque point, d'après Poritsky, pour une charge normale. La figure 2 représente cette même distribution, d'après Poritsky, pour deux cylindres glissant l'un sur l'autre avec un coefficient de frottement de 0,3.

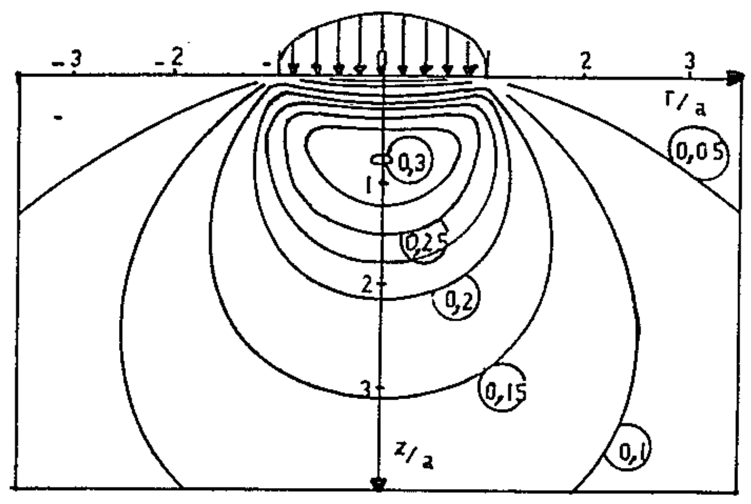


Fig. 1.

Courbes $\frac{p-q}{2K} = \frac{\tau_{max}}{p_{max}} = \text{Cte}$; $K = \frac{2F}{\pi a}$;

Charge normale F.

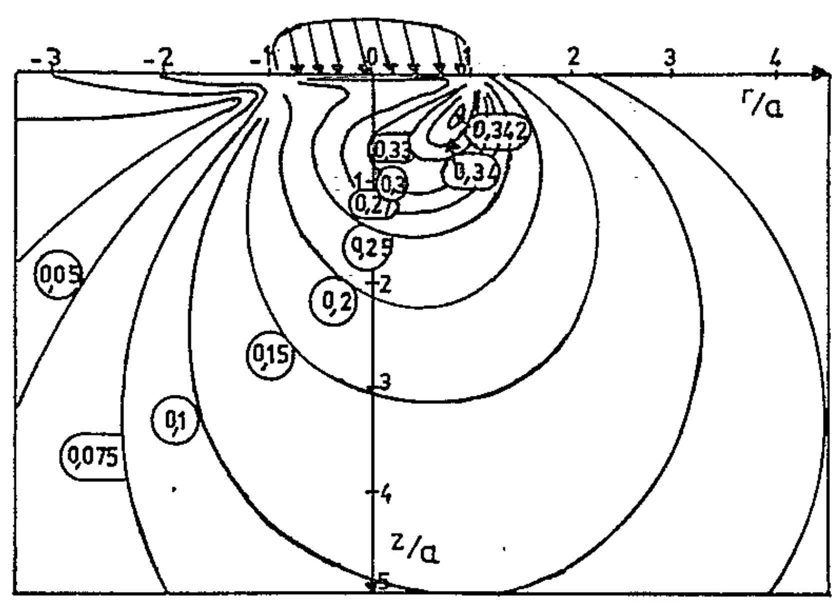


Fig. 2.

Courbes $\frac{p-q}{2K} = \frac{\tau_{max}}{p_{max}} = \text{Cte}$; $K = \frac{2F}{\pi a}$;

Charge normale F + charge tangentielle T = 0,3 F.

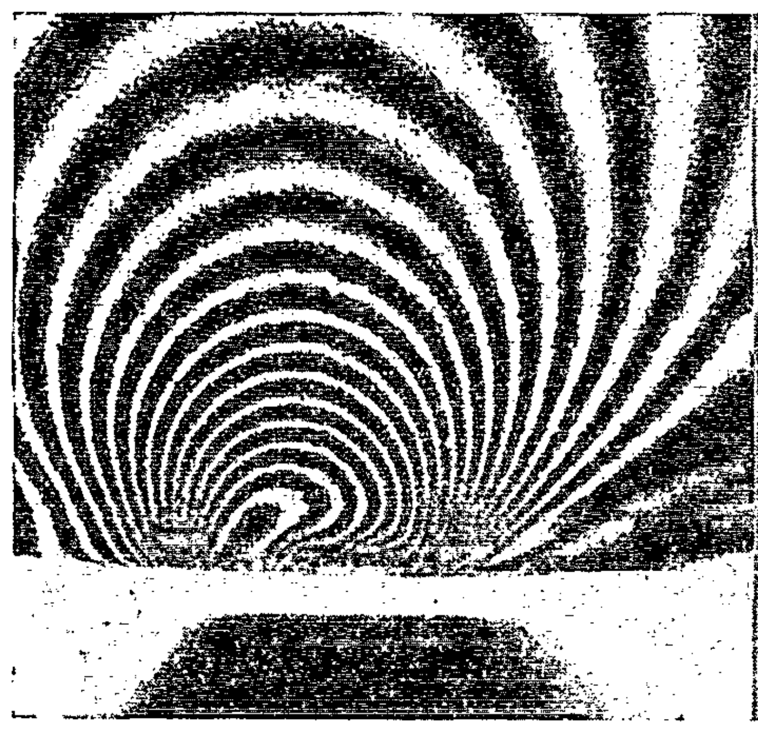


Fig. 3.

Charge normale N.

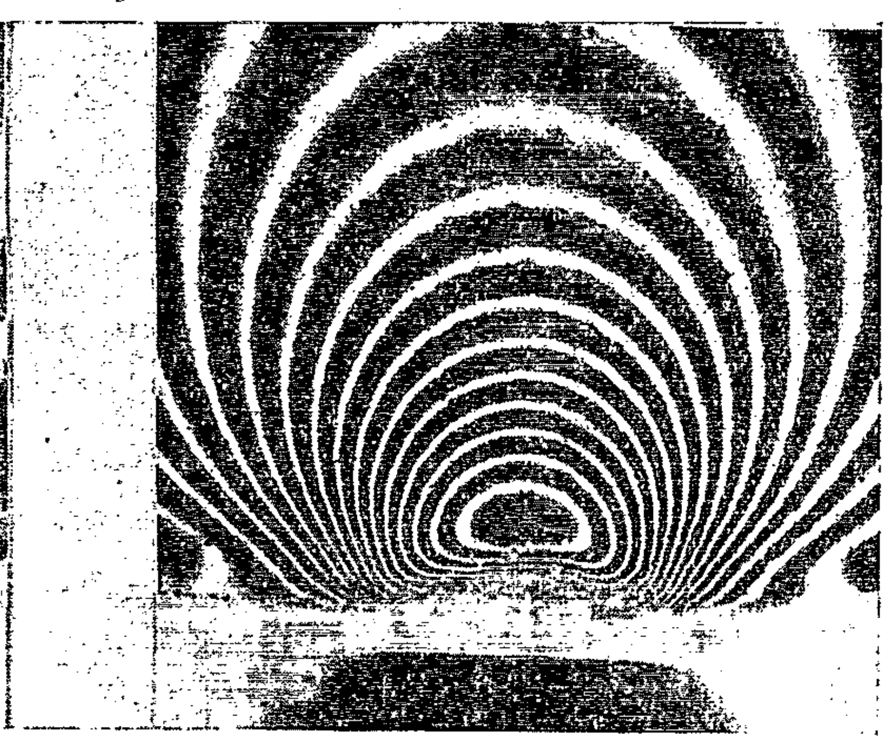


Fig. 5.

Charge normale N + charge tangentielle T = 0,3 N appliquée de gauche à droite.

Il a paru intéressant de vérifier expérimentalement l'effet d'une force tangentielle sur ces contraintes et de voir laquelle de ces deux théories se rapproche le plus de la réalité.

1. *Étude expérimentale.* — Un disque en araldite est pressé à sa périphérie contre un plan en plexiglas. L'examen en lumière jaune polarisée circulairement révèle les isochromes qui sont les lieux d'égale différence des contraintes principales. On notera que l'araldite étant environ dix fois

plus photoélastique que le plexiglas, seul le disque en araldite donne des franges; la plaque en plexiglas ne donne qu'une large frange d'ordre supérieur, dont la base coïncide assez exactement avec l'aire de contact.

La charge normale utilisée est de 96 kg, ce qui permet d'avoir une aire de contact suffisamment large sans entraîner de déformation plastique.

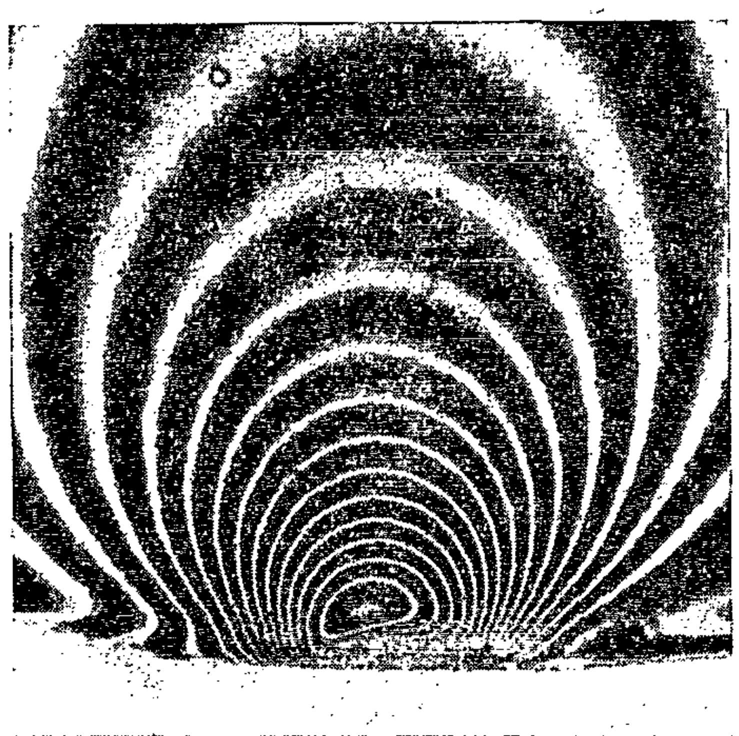


Fig. 4.
Charge normale N + charge tangentielle T = 0,17 N appliquée de gauche à droite.

2. *Résultats.* — La figure 3 représente les isochromes dans le disque sous l'action d'une charge normale N. On voit nettement la zone de Hertz où la différence des contraintes principales est maximale. La distance de cette zone à la surface correspond très bien à la valeur 0,785 *a* prévue par la théorie. Les irrégularités de surface créent des distorsions dont l'effet s'étend très peu en profondeur.

La figure 4 représente l'action d'une force tangentielle T = 0,17 N ajoutée à la force normale.

On constate que les franges d'ordre inférieur se sont déplacées en sens inverse de la force tangentielle [effet déjà observé par Kammerer (6)], tandis que les franges entourant la zone de Hertz se sont rapprochées de la surface, dans le sens de la force tangentielle. Il y a une très légère augmentation du cisaillement maximal.

La figure 5 représente l'action d'une force tangentielle T = 0,3 N ajoutée à la force normale, ce qui correspond, à 1 % près, à la limite de glissement.

Le déplacement des franges vers la surface dans la direction de la force de frottement vers le bord de fuite est très net. Le cisaillement maximal a augmenté de 13,5 % (apparition de deux franges supplémentaires) et le point correspondant s'est rapproché de la surface d'environ 50 %.

On notera que les photographies 3, 4 et 5 sont des diapositifs et que, par conséquent, les teintes noir et blanc sont inversées par rapport à l'image réelle.

3. *Discussion.* — La figure 4 est en accord avec les observations de Schallamach [7] faites sur du caoutchouc photoélastique. D'autre part, on sait, depuis les travaux de Mindlin [8], que si l'on introduit entre deux corps dont le coefficient de frottement statique est f une force tangentielle $T = \mu N$, tant que $\mu < f$, il n'y a glissement que sur les bords (là où $s = fp$), tandis qu'au centre la condition $s < fp$ interdit le glissement. La figure 5 obtenue avec une force T égale à 1 % près à fN (avec $f = 0,3$) correspond donc à une distribution de cisaillement $s = fp$ partout, sauf en un point du centre. A 1 % près, on se trouve donc dans le cas du glissement, étudié par Poritsky et Smith et Liu. Or, on voit que l'accord avec les calculs de Poritsky est excellent, tandis que Smith et Liu ont surestimé l'action de la force tangentielle. Par ailleurs, Saverine [9] a indiqué que la déformation plastique (cisaillement maximal) ne commence en surface que si $f \geqq 0,4$.

Il semble que la méthode utilisée par Poritsky prenne mieux en considération les déformations élastiques des corps que celle de Smith et Liu. Il est bon de noter que si le problème du contact élastique sous l'action d'une force normale est résolu, le problème du contact sous l'action de forces normale et tangentielle ne l'est pas de façon exacte, surtout en ce qui concerne la relation entre la distribution des pressions et des cisaillements et la déformation élastique qui en résulte.

Conclusion. — L'étude photoélastique ci-dessus a montré que, sous l'action d'une force tangentielle, le point de cisaillement maximal se rapproche de la surface, dans le sens de la force tangentielle. Les résultats expérimentaux sont en parfait accord avec les calculs de Poritsky : pour un coefficient de frottement de 0,3, le cisaillement maximal augmente d'environ 15 % et le point correspondant se rapproche de moitié vers la surface. Des coefficients de frottement supérieurs (au moins 0,4) amèneraient ce point en surface.

Pour les mécanismes bien lubrifiés où le coefficient de frottement est ordinairement de l'ordre de 0,05-0,1, on doit s'attendre à ce que cet effet soit mineur; dans ce cas, les diverses théories de la fatigue des pièces sous l'action du cisaillement maximal au point de Hertz ou du cisaillement alternatif établies dans le cas d'une charge purement normale doivent être considérées comme parfaitement satisfaisantes.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) HERTZ, *Gesammelte Werke*, 1, 1895, Leipzig.
(2) THOMAS et HOERSH, *Bull. Eng. Exp. St.*, n° 212, Un. of Illinois, 1930.
(3) BEECHING et NICHOLLS, *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 158, 1948, p. 31.
(4) PORITSKY, *J. Appl. Mech.*, 17, 1950, p. 191-201.
(5) SMITH et LIU, *J. Appl. Mech.*, 20, 1953, p. 157-166.
(6) KAMMERER, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1100.
(7) SCHALLAMACH, *Wear*, 5, 1958, p. 396.
(8) MINDLIN, *J. Appl. Mech. Trans. A. S. M. E.*, 71, 1949, p. 259-268.
(9) M. M. SAVERINE, Rapporté par S. B. AJNBINDER, *Mekhanika i Machinostroenie*, n° 6, 1962, p. 172-174.

(*Laboratoire de l'I.S.M.C.M., à Saint-Ouen*
et *Laboratoire du C. N. R. S., Bellevue.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Recherche de solutions explicites approchées dans le cas de la singularité de Prandtl.* Note (*) de MM. **Julien Kravtchenko** et **Robert Sibille**, présentée par M. Albert Caquot.

Dans de nombreux problèmes d'équilibre limite bidimensionnel [plan ou de révolution, *cf.* ([1])] interviennent des singularités de Prandtl dont nous allons rappeler la définition. La répartition des contraintes est décrite par le système (E) de deux équations quasi linéaires, de type hyperbolique à deux inconnues. Dans le plan physique Oxy (plan de l'équilibre ou plan méridien dans le cas d'un état de révolution) on se donne :

1° une bicaractéristique OC de (E), de la première famille par exemple, le long de laquelle les fonctions inconnues sont des données;

2° une direction OD′, issus de O, non tangente à OC en O.

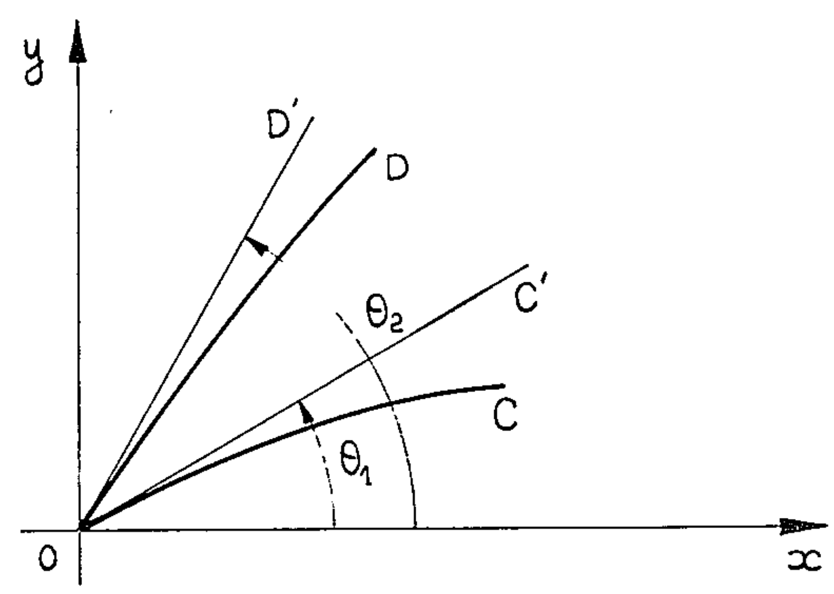


Fig. 1.

Il s'agit de construire la bicaractéristique OD, de la première famille tangente en O à OD′ et de définir dans le domaine COD une solution de (E) telle que toutes les bicaractéristiques de la première famille passent par O (*fig.* 1).

Nous nous proposons :

1° d'étudier, moyennant des hypothèses complémentaires de régularité, la solution dans le voisinage de l'origine;

2° de déduire de cette étude une méthode de résolution approchée du problème.

Pour fixer les idées, nous nous limitons au cas de l'équilibre limite plan d'un milieu pesant obéissant à la loi de Coulomb.

En introduisant les coordonnées polaires :

$$x = r\cos\theta, \qquad y = r\sin\theta,$$

le problème revient à déterminer une solution $\xi(r, \theta)$, $\eta(r, \theta)$ du système (E) ci-après (*oy* est la verticale descendante)

$$(1)\qquad \begin{cases} \cos(\psi+\mu)\dfrac{\partial\xi}{\partial r}+\dfrac{1}{r}\sin(\psi+\mu)\dfrac{\partial\xi}{\partial\theta}=-\dfrac{\sin(\varphi-\mu)}{2\sigma\sin\rho}; \\ \cos(\psi-\mu)\dfrac{\partial\eta}{\partial r}+\dfrac{1}{r}\sin(\psi-\mu)\dfrac{\partial\eta}{\partial\theta}=\dfrac{\sin(\varphi+\mu)}{2\sigma\sin\rho}; \end{cases}$$

avec

$$\sigma=\exp\operatorname{tg}\rho(\xi+\eta);\qquad \varphi=\frac{\xi-\eta}{2}=\psi+\theta;\qquad \mu=\text{Cte},$$

dans la région $C_1O_1O_2D_1$ du plan r, θ, limitée par les bicaractéristiques O_1C_1, O_2D_1 de (1) (O_2D_1 étant inconnue *a priori*) et le segment O_1O_2 correspondant à la bicaractéristique dégénérée $r = 0$ [*cf.* (2) et (3) et *fig.* 2].

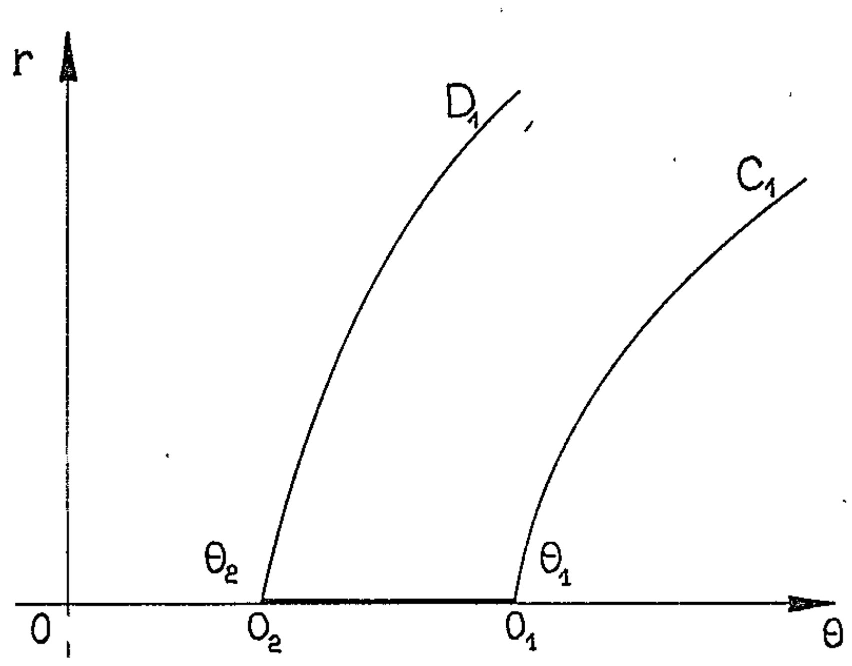


Fig. 2.

Le long de O_1C_1 ξ et η sont des données et le long du segment $r = 0$, $\theta_2 \leqq \theta \leqq \theta_1$, on a

$$(2)\qquad \begin{cases} \eta(0,\theta)=\text{Cte}=\bar\eta_0(\theta)=\dfrac{\operatorname{cotg}\rho}{2}\operatorname{Log}\sigma_0+\mu, \\ \xi(0,\theta)=\eta_0+2\theta-2\mu=\bar\xi_0(\theta)=\dfrac{\operatorname{cotg}\rho}{2}\operatorname{Log}\sigma_0+2\theta-\mu, \end{cases}$$

où σ_0 est une constante calculée au point O_1.

Nous nous limitons au cas où OC est analytique et aux solutions analytiques, régulières en r, θ dans le domaine en cause, les seules utilisées jusqu'ici dans les applications et dont l'existence a été seulement admise. Nous nous proposons de trouver une solution du type

$$(3)\qquad \begin{cases} \xi(r,\theta)=\bar\xi_0(\theta)+r\xi_1(r,\theta), \\ \eta(r,\theta)=\bar\eta_0(\theta)+r\eta_1(r,\theta). \end{cases}$$

Les fonctions $\xi_1(r, \theta)$ et $\eta_1(r, \theta)$ sont, par hypothèse, analytiques et régulières dans le voisinage de O_1O_2.

On montre que :

1° ξ_1 et η_1 sont solutions du système

$$
(4)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\cos(\psi+\mu)\frac{\partial \xi_1}{\partial r} + \frac{1}{r}\sin(\psi+\mu)\frac{\partial \xi_1}{\partial \theta} = \frac{1}{r}\left[-\frac{\sin(\varphi-\mu)}{2\sigma\sin\rho} - \frac{2}{r}\sin(\psi+\mu) - \xi_1\cos(\psi+\mu)\right],\\
&\cos(\psi-\mu)\frac{\partial \eta_1}{\partial r} + \frac{1}{r}\sin(\psi-\mu)\frac{\partial \eta_1}{\partial \lambda} = \frac{1}{r}\left[\frac{\sin(\varphi+\psi)}{2\sigma\sin\rho} - \eta_1\cos(\psi+\mu)\right],
\end{aligned}
\right.
$$

dont les coefficients ne sont pas réguliers pour $r = 0$.

2° O_1C_1 est une bicaractéristique de la première famille de (4), le long de laquelle les valeurs de ξ_1 et η_1 sont données par (3).

3° O_1C_2 est une bicaractéristique de la deuxième famille de (4).

4° La solution régulière cherchée n'existe que si $\bar{\xi}_1(\theta) = \xi_1(0, \theta)$ et $\bar{\eta}_1(\theta) = \eta_1(0, \theta)$ $(\theta_2 < \theta < \theta_1)$ satisfont à

$$
(5)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\bar{\eta}_1 - 2\bar{\xi}_1 = \frac{\sin(\theta-2\mu)}{2\bar{\sigma}\sin\rho}, \qquad \text{avec} \quad \bar{\sigma} = \sigma_0 \exp 2\,\mathrm{tg}\rho\theta,\\
&\frac{d\bar{\eta}_1}{d\theta} = \bar{\eta}_1\,\mathrm{tg}\rho - \frac{\sin\theta}{2\bar{\sigma}\sin\rho\cos\rho}.
\end{aligned}
\right.
$$

5° Les seconds membres de (4), moyennant (5), sont des séries entières et convergentes de ξ, η et r.

Il s'ensuit que la détermination de $\xi_1(r, \theta)$ et $\eta_1(r, \theta)$ revient à trouver une solution de (4) dont les coefficients sont analytiques et réguliers, connaissant ξ_1 et η_1 sur les bicaractéristiques analytiques et régulières O_1C_1 et O_1O_2 de familles différentes. Autrement dit ξ_1 et η_1 sont des solutions du problème régulier de Cauchy du type II. On sait qu'un tel problème admet une solution analytique régulière et une seule dans le voisinage de O_1O_2.

La conclusion précédente ouvre la voie au calcul d'une solution approchée du problème posé, que nous chercherons sous la forme

$$
(6)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\xi_1(r, \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} r^{n-1}\bar{\xi}_n(\theta),\\
&\eta_1(r, \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} r^{n-1}\bar{\eta}_n(\theta),
\end{aligned}
\right.
$$

où $\bar{\xi}_n(\theta)$ et $\bar{\eta}_n(\theta)$ sont des fonctions analytiques de θ.

Nous explicitons ici les fonctions $\bar{\xi}_n(\theta)$ et $\bar{\eta}_n(\theta)$ pour $n = 1$ et 2.

$$
(7)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\bar{\eta}_1(\theta) = \frac{e^{-2\,\mathrm{tg}\rho\theta}(3\,\mathrm{tg}\rho\sin\theta + \cos\theta)}{2\sigma_0\sin\rho\cos\rho\,(9\,\mathrm{tg}^2\rho + 1)} + C_1 e^{\mathrm{tg}\rho\theta},\\
&\bar{\xi}_1(\theta) = \frac{\bar{\eta}_1}{2} - \frac{\sin(\theta-2\mu)}{4\sigma_0 e^{2\,\mathrm{tg}\rho\theta}\sin\rho},\\
&\bar{\eta}_2(\theta) = C_2 e^{2\,\mathrm{tg}\rho\theta},\\
&\bar{\xi}_2(\theta) = \frac{\bar{\eta}_2}{3} - \frac{\bar{\xi}_1 - \bar{\eta}_1}{6}\frac{d\bar{\xi}_1}{d\theta},
\end{aligned}
\right.
$$

où C_1 et C_2 sont des constantes déterminées par la donnée de O_1C_1. Des formules analogues valent pour $\bar{\xi}_n(\theta)$ et $\bar{\eta}_n(\theta)$.

Il se trouve que dans les cas pratiques, intéressant l'art de l'ingénieur, les développements limités :

$$\xi_1(r, \theta) = \sum_{n=1}^{2} r^{n-1}\bar{\xi}_n(\theta),$$

$$\eta_1(r, \theta) = \sum_{n=1}^{2} r^{n-1}\bar{\eta}_n(\theta),$$

fournissent déjà une bonne approximation des solutions connues.

Mais faute d'avoir la valeur exacte du rayon de convergence de (6) et de connaître une borne théorique assez précise de l'erreur commise en un point r, θ en négligeant les puissances r^n, $n > 2$ on ne peut justifier *a priori* cette conclusion. C'est le point faible du procédé approché que nous utilisons.

La méthode décrite ci-dessus permet d'améliorer sensiblement la précision atteinte par les solutions approchées de (3) et (4).

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) V. V. Sokolovski, *Statics of Soil Media*, Butterworths Scientific Publications, London, 1960.

(2) J. Kravtchenko et R. Sibille, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 79.

(3) R. Sibille, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 365.

(4) E. Dembicki et R. Sibille, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 593.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides, Grenoble.*)

ASTRONOMIE. — *Analyse de la variation de la latitude déterminée à l'Observatoire de Paris, de 1956,6 à 1962,7.* Note (*) de M. **Bernard Guinot**, présentée par M. André Lallemand.

Les observations sont bien représentées par la somme d'un terme annuel reproductible chaque année, d'un terme de Chandler de période 1,188 an dont l'amplitude, d'abord stable, a ensuite rapidement décru de 0",46 à 0",23 et d'un terme progressif 0",007 $(t - t_0)$, t et t_0 en années.

Cette Note prolonge et précise celles qui ont déjà été présentées en 1959 et en 1960, sur le même sujet [(1), (2)]. Elle traite des mesures de latitude effectuées à Paris avec l'astrolabe impersonnel A. Danjon depuis sa mise en service. Ces latitudes sont obtenues par l'observation d'étoiles fondamentales suivant un programme invariable décrit en (3).

Tout d'abord, les réductions ont été reprises sur ordinateur électronique et rapportées uniformément au catalogue fondamental FK 4. Puis on leur a appliqué de nouvelles corrections de groupes reposant sur plus de quatre ans d'observations (4). Enfin la pondération et le rôle des équations personnelles ont été étudiés. A l'issue de ces travaux et discussions, on a obtenu des moyennes de poids égaux des latitudes instantanées à raison d'environ 25 moyennes par an. L'écart-type d'une de ces valeurs est de l'ordre de 0",02. La figure 1 *a* représente les points ainsi obtenus.

Soient φ_t la latitude pour l'époque moyenne t et φ_{t+1} la latitude un an plus tard. Durant la période qui va de 1956,6 à 1959,9, $\varphi_{t+1} - \varphi_t$ est représenté avec toute la précision souhaitable (*fig.* 1 *b*) par

$$\varphi_{t+1} - \varphi_t = 0'',221 \sin \frac{2\pi}{1,195}(t - 1957,648) + 0'',008. \tag{1}$$

Cela signifie que la décomposition en un terme annuel reproductible chaque année, une sinusoïde chandlérienne de 1,195 an de période et un terme progressif de 0",008 par an est valable durant cet intervalle. La polhodie chandlérienne qu'on en déduit est

$$\varphi_c = 0'',225 \sin \frac{2\pi}{1,195}(t - 1958,447), \tag{2}$$

résultat très peu différent de celui des analyses de 1959 et 1960 (2).

Durant cet intervalle, le terme annuel est facile à déterminer. On peut le représenter par le développement suivant :

$$\varphi_A = 0'',070 \sin 2\pi(t + 0,544) + 0'',018 \sin 4\pi(t - 0,09) - 0'',005 \sin 6\pi(t + 0,06). \tag{3}$$

La figure 1 *c* qui donne $\varphi - \varphi_c$ montre bien que les éventuelles déformations du terme annuel sont inférieures à ce que pourrait laisser apparaître la dispersion des observations.

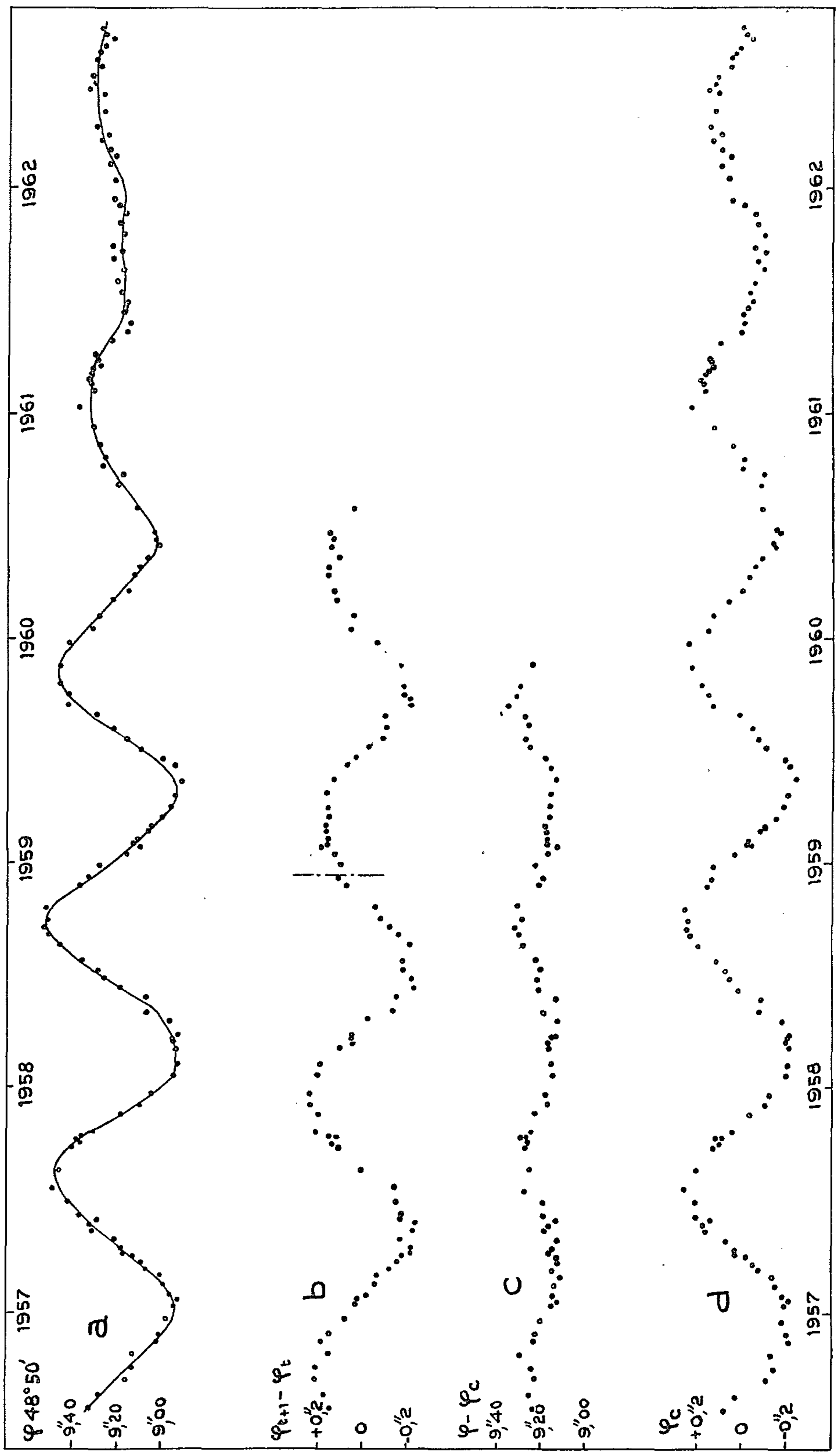


Fig. 1. — *Voir* le texte.
La courbe tracée sur la figure 1 *a* est déduite du calcul.

Il est clair, d'après la figure 1*b* que la décomposition précédente cesse d'être valable après 1960. Pour continuer l'analyse, nous avons supposé que le terme annuel se conservait inchangé après 1960. Après avoir retiré ce terme annuel des valeurs observées, on obtient le diagramme de la figure 1*d*, qui représente alors la composante chandlérienne.

Nous avons ajusté dans les points des sinusoïdes pour des intervalles de 1,2 an avec des recouvrements de 0,6 an. On obtient ainsi pour la demi-amplitude C de la composante chandlérienne les valeurs du tableau suivant :

t.	C.	Écart-type de C.
1957,2	0",229	0",006
1957,8	0,223	0,005
1958,4	0,231	0,005
1959,0	0,230	0,006
1959,6	0,225	0,008
1960,2	0,195	0,008
1960,8	0,172	0,007
1961,4	0,133	0,007
1962,0	0,111	0,006

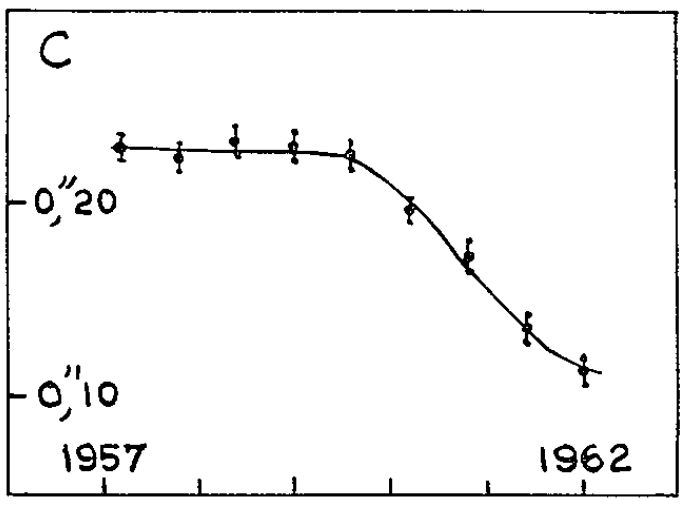


Fig. 2.

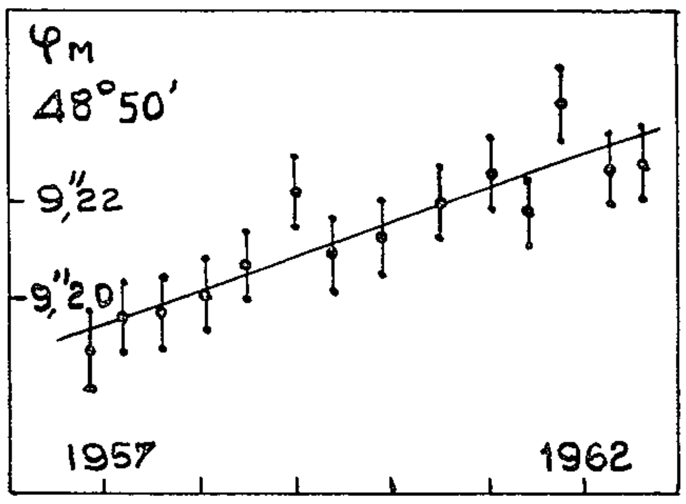


Fig. 3.

Fig. 2. — Variation de la demi-amplitude de l'oscillation chandlérienne. On donne l'écart-type de chaque point.

Fig. 3. — Variation de la latitude moyenne. On donne l'écart-type de chaque point.

Les changements de période sont indécelables, la valeur moyenne de la période de l'oscillation de Chandler est, dans l'intervalle de six ans étudié : 1,188 an. On retrouve, évidemment, la stabilité de l'amplitude de 1956,6 à 1959,9, mais ensuite l'amplitude décroît rapidement jusqu'à moins de la moitié de sa valeur initiale (*fig.* 2). Une nouvelle stabilisation paraît se dessiner. Finalement on représentera l'oscillation chandlérienne par

$$\varphi_c = C \sin \frac{2\pi}{1,888}(t - 1957,250), \qquad (4)$$

C étant relevé sur la courbe de la figure 2.

Enfin, pour étudier la latitude moyenne, on dépouille les valeurs de φ du terme annuel (3) et du terme de Chandler (4). Après groupement des points par 10, on trouve les valeurs qui ont servi à établir la figure 3. L'ajustement d'une variation linéaire parmi ces points révèle une augmentation régulière de la latitude moyenne de 0",0067 par an $\pm$ 0",0010 par an (écart-type).

Ainsi la variation de la latitude moyenne déjà signalée en 1959 se poursuit avec le même taux.

La courbe tracée sur la figure 1*a* représente la somme de (3), de (4) et de

$$\varphi_M = 48^\circ 50' 9'',195 + 0'',0067\,(t - 1957,0). \tag{5}$$

Il n'y a pas de déviations systématiques entre les valeurs observées et calculées.

En conclusion :

a. Rien ne s'oppose à l'adoption d'un terme annuel de forme invariable (à l'approximation requise).

b. L'amplitude de l'oscillation chandlérienne a subi une variation rapide après une période de stabilité.

c. La latitude moyenne croît de 0",007 par an.

Le détail de cette analyse sera publié prochainement.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 39.

(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2124.

(3) B. GUINOT, *Bull. Astron.*, 22, 1958, p. 1 à 71.

(4) B. GUINOT, S. DÉBARBAT et J. KRIEGER-FIEL, *Bull. Astron.*, 23, 1961, p. 307 à 342.

(*Observatoire de Paris.*)

STATISTIQUE STELLAIRE. — *Sur l'application de la méthode des moindres carrés à l'analyse des vitesses radiales.* Note (*) de M. **Fernand Nahon**, présentée par M. André Lallemand.

Soit à estimer le centre d'un nuage des vitesses par l'analyse d'un matériel de vitesses radiales. La méthode des moindres carrés fournit des estimateurs. L'interprétation géométrique de cette méthode permet de discuter leurs qualités, et de montrer dans quelle mesure la présence éventuelle de l'effet K diminue leur précision.

Position du problème. — Considérons dans un plan n demi-droites d'angles polaires $l_1, l_2, \ldots, l_n$. Soit R_k la vitesse radiale de l'étoile de longitude l_k. Une hypothèse physique sur la nature du nuage des vitesses conduit à poser

$$R_k = u\cos l_k + v\sin l_k + w + \varepsilon_k,$$

où u, v, w sont les inconnues qu'il s'agit d'estimer, et où ε_k est une variable aléatoire, vérifiant les conditions

$$\text{C}\begin{cases} E(\varepsilon_k) = 0 \quad E(\varepsilon_k^2) = \text{var}(\varepsilon_k) = \sigma^2, \\ E\varepsilon_i\varepsilon_k = 0. \end{cases}$$

Les paramètres u, v sont les coordonnées du centre du nuage; w est une mesure de ce qu'on appelle « l'effet K ».

Utilisons l'interprétation géométrique de la méthode des moindres carrés donnée dans une Note précédente [1]. On représente la suite R_k par un vecteur $\vec{R}$ et les directions l_k par deux vecteurs $\vec{A}$ de coordonnées $\cos l_k$, $\vec{B}$ de coordonnées $\sin l_k$, dans un espace vectoriel muni de la norme $|\vec{R}.\vec{R}'| = 1/n \sum R_k R'_k$.

L'analyse du premier ordre donne la décomposition

$$\vec{R} = \vec{H} + \vec{r},$$

où $\vec{H} = \vec{A}x + \vec{B}y$ est la projection de $\vec{R}$ sur le plan $\vec{A}$, $\vec{B}$ et où $\vec{r}$ est la projetante orthogonale à ce plan.

L'analyse du deuxième ordre donne la décomposition

$$\vec{R} = \vec{H}' + z\vec{K} + \vec{r}',$$

où $\vec{K}$ désigne le vecteur $(1, 1, \ldots, 1)$;

$\vec{H}' = \vec{A}x' + \vec{B}y'$ un vecteur du plan $\vec{A}$, $\vec{B}$, et $\vec{r}$ un vecteur orthogonal à $\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{K}$.

Soit $\vec{h}$ la projection, $\vec{k}$ la projetante de $\vec{K}$; on a

$$\vec{H'} = \vec{H} - z\vec{h}, \qquad \vec{r'} = \vec{r} - z\vec{k}.$$

Posons d'autre part

$$q = |\vec{h}|^2, \qquad Q = |\vec{k}|^2,$$
$$m = |\vec{r}.\vec{K}|, \qquad M = |\vec{r}|^2, \qquad M' = |\vec{r'}|^2.$$

On a établi que $q + Q = 1$

$$M' = M - \frac{m^2}{Q}.$$

Ceci dit, l'hypothèse physique faite sur $\vec{R}$ entraîne que les vecteurs et les coefficients de ces deux décompositions deviennent des « statistiques » de l'échantillon $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_n$ du vecteur aléatoire $\vec{\varepsilon}$. Le problème consiste à en tirer des estimateurs des inconnues u, v, w; et à discuter leurs qualités.

Propriétés statistiques du vecteur $\vec{\varepsilon}$. — Soit $\vec{\alpha}$ la projection et $\vec{\rho}$ la projetante de $\vec{\varepsilon}$. Les conditions (C) entraînent les conséquences suivantes :

1°
$$\begin{cases} E(\vec{\alpha}) = 0, & E|\vec{\alpha}|^2 = \dfrac{2}{n}\sigma^2, \\ E(\vec{\rho}) = 0, & E|\vec{\rho}|^2 = \dfrac{n-2}{n}\sigma^2. \end{cases}$$

2° Soit $\vec{K}_0$ un vecteur quelconque non aléatoire; $\vec{h}_0$ sa projection, $\vec{k}_0$ sa projetante :

$$E|\vec{\alpha}.\vec{K}_0| = 0, \qquad \operatorname{var}|\vec{\alpha}.\vec{K}_0| = \frac{\sigma^2}{n}|\vec{h}_0|^2,$$
$$E|\vec{\rho}.\vec{K}_0| = 0, \qquad \operatorname{var}|\vec{\rho}.\vec{K}_0| = \frac{\sigma^2}{n}|\vec{K}_0|^2.$$

Ces propriétés et d'autres analogues permettent de calculer les valeurs moyennes et les variances des statistiques associées à $\vec{R}$. Résumons les résultats de ce calcul.

Règles pratiques.

1. *Estimation de* σ^2. — Que w soit nul ou non, on a

$$E(M') = \frac{n-3}{n}\sigma^2.$$

La statistique $n/(n-3)\,M'$ est un estimateur correct de σ^2, indépendant de la présence de l'effet K.

2. *Estimation de l'effet* K. — On a

$$E(z) = w,$$
$$\operatorname{var} z = \frac{1}{Q}\,\frac{\sigma^2}{n},$$

z est donc un estimateur correct et efficace de w, à condition que Q soit voisin de 1, c'est-à-dire que la distribution des directions l_k vérifie les conditions $\sum \cos l_k = 0$, $\sum \sin l_k = 0$. Nous dirons qu'elle est voisine d'une distribution symétrique.

3. *Estimation du centre du nuage des vitesses.* — Si $w = 0$, on a

$$\mathrm{E}(\vec{\mathrm{H}}) = u\vec{\mathrm{A}} + v\vec{\mathrm{B}},$$
$$\mathrm{var}\,|\vec{\mathrm{H}}|^2 = \frac{2}{n}\sigma^2.$$

Si $w \neq 0$, on a

$$\mathrm{E}(\vec{\mathrm{H}}') = u\vec{\mathrm{A}} + v\vec{\mathrm{B}},$$
$$\mathrm{var}\,|\vec{\mathrm{H}}'|^2 = \frac{1+\mathrm{Q}}{\mathrm{Q}}\sigma^2,$$

d'où

$$\frac{\mathrm{var}\,|\vec{\mathrm{H}}'|^2}{\mathrm{var}\,|\vec{\mathrm{H}}|^2} = \frac{1+\mathrm{Q}}{2\mathrm{Q}} \geq 1,$$

avec égalité pour $\mathrm{Q} = 1$.

La présence de l'effet K diminue donc la précision de l'estimation du centre, sauf si la distribution des directions est « symétrique » au sens du paragraphe 2; l'estimation devient illusoire si la distribution est fortement « dissymétrique » (c'est-à-dire $\mathrm{Q} \neq 0$).

Influence d'une augmentation du nombre de vitesses radiales mesurées. — On peut soit multiplier les mesures dans l'hémisphère nord, soit mesurer de nouvelles vitesses dans l'hémisphère sud; schématisons sous la forme de deux hypothèses H_1, H_2 :

H_1 : On dispose pour chaque direction l_k de deux vitesses R_k^1, R_k^2.

Posons

$$\frac{\mathrm{R}_k^1 + \mathrm{R}_k^2}{2} = \mathrm{S}_k,$$
$$\frac{\mathrm{R}_k^1 - \mathrm{R}_k^2}{2} = \mathrm{D}_k$$

et analysons séparément les deux vecteurs $\vec{\mathrm{S}}$ et $\vec{\mathrm{D}}$. On constate que l'effet K masque toujours le centre du nuage. Par contre on peut estimer, outre σ^2, le paramètre

$$c = \frac{1}{2}\mathrm{E}\,|\varepsilon_1 - \varepsilon_2|.$$

H_2 : on peut associer à chaque couple (l'_k, R'_k) le couple $(l''_k = l'_k + \pi, \mathrm{R}''_k)$. C'est un cas particulier de distribution symétrique, $\mathrm{Q} = 1$.

Posons

$$\frac{\mathrm{R}'_k + \mathrm{R}''_k}{2} = \mathrm{L}'_k = \mathrm{L}''_k,$$
$$\frac{\mathrm{R}'_k - \mathrm{R}''_k}{2} = \mathrm{G}'_k = -\mathrm{G}''_k$$

et analysons séparément les vecteurs $\vec{L}$ et $\vec{G}$. On constate qu'il y a séparation des deux problèmes : estimation de l'effet K, et du centre du nuage.

Le scalaire $m(\vec{L}) = 1/n \sum L'_k$ est un estimateur correct et efficace de w.

Le vecteur $\vec{g}$ projection de $\vec{G}$ sur le plan $\vec{A}$, $\vec{B}$ est un estimateur correct et efficace du centre $u\vec{A} + v\vec{B}$.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(¹) F. NAHON, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2965.

(*Laboratoire de Mécanique générale, Besançon.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Sur une cause purement radiative de remontée de température dans une atmosphère stellaire aux densités chromosphériques.* Note (*) de M. **Roger Cayrel**, présentée par M. André Lallemand.

On montre que la décroissance de la densité par plusieurs ordres de grandeur dans les couches supérieures d'une atmosphère stellaire modifie les mécanismes microscopiques contrôlant l'état d'équilibre du milieu. Pour une atmosphère où l'absorption dominante est celle de l'ion hydrogène négatif, il en résulte une remontée de température importante dans les couches de densité inférieure à 10^{16} atomes d'hydrogène par centimètre cube.

On admet généralement que, dans un modèle d'atmosphère stellaire en équilibre radiatif, la température varie de façon monotone, dans le sens d'une décroissance continue avec l'altitude, la température tendant asymptotiquement vers une valeur limite T_0 dite température de surface de l'étoile.

Nous nous proposons de montrer que cette conception n'est pas valable dans les couches supérieures de l'atmosphère quand la décroissance de la densité par plusieurs ordres de grandeur fait que la concentration de l'absorbant (ion hydrogène négatif, par exemple) déterminée par les collisions dans les couches plus basses, devient l'affaire de processus purement radiatifs.

Dans ce qui suit nous ne considérons que des phénomènes très superficiels qui n'affectent pas de façon sensible le champ de rayonnement. Ce dernier est donc une donnée du problème et a été pris identique au champ de rayonnement solaire lissé pour l'absorption par les raies d'après Allen [1]. Soit $J_\lambda(0)$ l'intensité moyenne de ce rayonnement.

Nous ne faisons évidemment pas l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local *a priori*, mais l'hypothèse moins restrictive que le milieu est dans un état stationnaire.

Nous cherchons la température d'équilibre radiatif d'une couche optiquement mince dans le champ de rayonnement $J_\lambda(0)$. C'est un résultat bien connu en Physique des nébuleuses gazeuses que cette température d'équilibre dépend des processus microscopiques qui gouvernent l'état du gaz.

Nous ne considérons que l'absorption continue, due principalement à l'ion hydrogène négatif, l'absorption dans les raies n'ayant qu'un rôle secondaire dans la question qui nous occupe.

Soient respectivement N_H et N_{H^-} le nombre d'atomes d'hydrogène et d'ions hydrogène négatif par centimètre cube. Soit aussi $N^*_{H^-}$ le nombre fictif d'ions hydrogène négatif par centimètre cube qu'il y aurait s'il y avait équilibre thermodynamique local (E. T. L.). Et soit a_λ le coefficient d'absorption par ion H^-.

L'équilibre radiatif s'exprime par la condition

$$(1)\qquad 4\pi N_{H^-}\int_0^\infty a_\lambda J_\lambda(0)\,d\lambda = 4\pi N^*_{H^-}\int_0^\infty a_\lambda B_\lambda(T_e)\,d\lambda,$$

où B_λ est la valeur de la fonction de Planck à la température T_e des électrons. Tant que $N_H \gg 10^{16}$ at/cm³ la réaction d' « associative detachment » (²)

$$H^- + H \rightleftharpoons H_2 + e$$

est beaucoup plus fréquente que la photoionisation de l'ion hydrogène négatif. D'après Unsöld (³), la concentration en hydrogène moléculaire est elle-même contrôlée par les collisions triples entre atomes d'hydrogène, ce qui fait qu'au total N_{H^-} est déterminé uniquement par des processus collisionnels. Il en est ainsi dans presque toute la photosphère (jusqu'à $\tau_0 = 0{,}01$ environ) où l'on peut admettre que la concentration en ion H^- est correctement donnée par l'E. T. L.

$$(2)\qquad N_{H^-} \simeq N^*_{H^-}.$$

En reportant cette valeur dans (1), on obtient

$$(3)\qquad \int_0^\infty a_\lambda J_\lambda(0)\,d\lambda = \int_0^\infty a_\lambda B_\lambda(T_e)\,d\lambda$$

qui détermine la température. On peut résoudre (3) numériquement, on trouve

$$(4)\qquad T_e \simeq 4\,800\,^\circ\text{K}$$

qui est la température de surface classique du Soleil valable tant que ce sont les collisions qui déterminent la concentration de l'absorbant.

Mais aux densités chromosphériques quand $N_H \ll 10^{16}$ at/cm³ la conclusion précédente n'est plus valable. Les ionisations par collisions électroniques jouant un rôle négligeable (²) et l'émission « free-free » étant faible par rapport à l'émission « bound-free » les photoionisations et les recombinaisons radiatives deviennent alors les processus dominants. Les équations déterminant la concentration N_{H^-} de l'ion hydrogène négatif et la température électronique T_e sont alors (1) et (5)

$$(5)\qquad 4\pi N_{H^-}\int_0^\infty \frac{a_\lambda J_\lambda(0)}{\left(\frac{hc}{\lambda}\right)}\,d\lambda = 4\pi N^*_{H^-}\int_0^\infty \frac{a_\lambda B_\lambda(T_e)}{\left(\frac{hc}{\lambda}\right)}\,d\lambda.$$

L'équation (5) exprime l'équilibre entre le nombre de photoionisations et le nombre de recombinaisons hc/λ est l'énergie du photon de longueur d'onde λ.

Les équations (1) et (5) déterminent à la fois N_{H^-} et T_e. On peut éliminer N_{H^-} entre (1) et (5) pour obtenir l'équation déterminant T_e :

$$\frac{\int_0^\infty a_\lambda J_\lambda(o)\,d\lambda}{\int_0^\infty \frac{a_\lambda J_\lambda(o)}{\left(\frac{hc}{\lambda}\right)}\,d\lambda} = \frac{\int_0^\infty a_\lambda B_\lambda(T_e)\,d\lambda}{\int_0^\infty \frac{a_\lambda B_\lambda(T_e)}{\left(\frac{hc}{\lambda}\right)}\,d\lambda}. \tag{6}$$

L'équation (6) montre que lorsque $J_\lambda(o)$ peut être assimilé à un champ de rayonnement dilué de température de couleur T_c :

$$J_\lambda(o) = W.B_\lambda(T_c),$$

la solution est

$$T_e = T_c$$

quel que soit le facteur de dilution W. Cette propriété, bien connue en Physique des nébuleuses, est en contraste avec le cas où les collisions maintiennent H^- en E. T. L. et où T_e dépend fortement de W.

Nous avons effectué la résolution numérique de (6). On trouve

$$T_e = 5\,600^\circ K$$

et, en portant dans (1) ou (5),

$$\frac{N_{H^-}}{N^*_{H^-}} = 1.3.$$

Nous voyons donc que, dans un modèle en pur équilibre radiatif où l'absorption continue est due principalement à la photoionisation de H^-, la température a une remontée « chromosphérique » de 4 800 à 5 600°K localisée dans la région où la densité passe de la valeur $N_H = 10^{16}$ à une valeur d'un ordre de grandeur inférieur. Cela correspond dans le cas solaire justement à la transition photosphère-chromosphère.

Bien entendu, la situation réelle est plus complexe que ce que nous venons de décrire à cause :

1° de la dissipation d'énergie mécanique ou magnétique qui seule peut expliquer les températures bien plus élevées de la haute chromosphère et de la couronne;

2° de l'influence des fortes raies de résonance des ions abondants Ca^+ et Mg^+ qui jouent un rôle important dans le bilan d'énergie comme l'a montré un travail récent ([1]).

Cependant, ce phénomène de remontée « radiative » de la température paraît important dans la basse chromosphère solaire et est vraisemblablement prépondérant dans certaines étoiles de population II, où la turbulence est faible et l'influence des raies d'absorption beaucoup plus petite que dans le cas solaire.

D'autre part, on a souvent considéré la remontée de température chromosphérique comme une preuve d'un apport d'énergie par dissipation. L'analyse qui précède montre que ce point de vue n'est pas rigoureux puisque la théorie prévoit une remontée de température purement radiative.

On peut montrer aussi que, même à l'approximation de l'E. T. L., un changement dans la nature de l'absorbant produit par la chute de la densité peut provoquer une remontée de température.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) C. W. ALLEN, *Astrophysical Quantities*, The Athlone Press, London, 2e édition, 1963.

(2) B. E. J. PAGEL, *Communications de l'Observatoire Royal de Belgique*, n° 157, 1959, p. 28.

(3) A. UNSÖLD, *Z. Phys.*, 171, 1963, p. 44.

(4) HÉLÈNE PIRON, *Diplôme d'Études supérieures*, Université de Paris, 1963.

(*Observatoire de Paris, Section de Meudon.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Des ondes hydromagnétiques.*
Note (*) de M. **Guy Boillat**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Dans un état constant se propagent différentes ondes hydromagnétiques : les unes (ondes d'Alfvén) toujours identiques à elles-mêmes, les autres (ondes rapides et lentes) génératrices éventuelles de chocs (ondes de compression).

L'étude des systèmes quasi linéaires hyperboliques conduit à distinguer les vitesses normale λn de propagation du front d'onde ($\varphi = 0$) et radiale Λ de propagation des discontinuités π. Elle donne en un point M d'une ligne bicaractéristique à une certaine époque la valeur des discontinuités qui envahissent un état constant et montre que des chocs naissent si est vérifiée l'inégalité [1]

$$\nabla\lambda.\pi < 0.$$

Les équations de Lundquist [2], en théorie de Magnétohydrodynamique, font intervenir les vecteurs champ magnétique b, vitesse du fluide u et les scalaires densité ρ et entropie S ainsi qu'une constante μ

$$\dot{b} + \operatorname{rot}(b \times u) = 0,$$

$$\dot{u} + (u.\nabla)u + \frac{c^2}{\rho}\nabla\rho + \frac{b}{\mu\rho} \times \operatorname{rot} b = 0,$$

$$\dot{\rho} + \operatorname{div}(\rho u) = 0,$$

$$\dot{S} + (u.\nabla)S = 0.$$

Aux ondes transverses d'Alfvén de vitesses

$$\lambda = u_n \pm v_n, \qquad u_n = u.n, \qquad v = \frac{b}{\sqrt{\mu\rho}},$$

correspondent [3]

$$\pi = \pi \begin{pmatrix} n \times b \\ \pm v \times n \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

et la vitesse radiale

$$\Lambda = u \pm v.$$

De plus,

$$\nabla\lambda = \left(\pm \frac{n}{\sqrt{\mu\rho}}, n, -\frac{1}{2}\frac{v_n}{\rho}, 0\right)$$

montre que le système est ici exceptionnel [1]

$$\nabla\lambda.\pi = 0.$$

En définitive,

$$\pi(M) = \pi(M_0).$$

Par ailleurs, se rencontrent des ondes rapides (+) et lentes (—) respectivement supersoniques et subsoniques associées aux vitesses

$$\lambda = u_n + \chi, \quad \chi^2 = \frac{1}{2}(c^2 + v^2 \pm \sqrt{\Delta}), \quad \Delta = (c^2 + v^2)^2 - 4c^2 v_n^2,$$

$$\Lambda = \mathrm{u} + \chi \mathrm{n} \pm \frac{c^2 v_n}{\chi\sqrt{\Delta}}(\mathrm{n} v_n - \mathrm{v})$$

et porteuses des discontinuités (³)

$$\pi = \pi \mathbf{d} = \pi \begin{bmatrix} \mathrm{b} - b_n \mathrm{n} \\ \pm\left(\chi \mathrm{n} - \frac{v_n}{\chi}\mathrm{v}\right) \\ \left(1 - \frac{v_n^2}{\chi^2}\right) \\ 0 \end{bmatrix}.$$

Le calcul fournit ensuite

$$\frac{\partial\lambda}{\partial \mathrm{b}} = \pm \frac{1}{\sqrt{\mu\rho}\sqrt{\Delta}}\left(\chi \mathrm{v} - c^2 \frac{v_n}{\chi}\mathrm{n}\right),$$

$$\frac{\partial\lambda}{\partial \mathrm{u}} = \mathrm{n},$$

$$\frac{\partial\lambda}{\partial\rho} = \pm \frac{1}{2\sqrt{\Delta}}\left\{\left(2cc' - \frac{v^2}{\rho}\right)\chi - \left(2cc' - \frac{c^2}{\rho}\right)\frac{v_n^2}{\chi}\right\},$$

$$c(\rho, S) > 0, \quad c' = \frac{\partial c}{\partial\rho} > 0.$$

Il est commode d'introduire la quantité

$$q(\mathrm{n}) = \frac{v_n^2}{\chi^2}$$

à l'aide de laquelle s'exprime aisément

$$\nabla\lambda.\mathbf{d} = -\chi(q-1)\,Q(q),$$

avec

$$Q(q) = \frac{1}{2}\left(\frac{c'}{c}\rho + \frac{5}{2}\right)\frac{q - q_1}{q - q_2},$$

où

$$q_1 = 1 + \frac{3(v^2 - c^2)}{2cc'\rho + 5c^2}, \quad q_2 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{v^2}{c^2}\right).$$

Il vient ensuite

$$[\dot\rho] = |\nabla\varphi|\,\lambda\pi\rho(q-1),$$

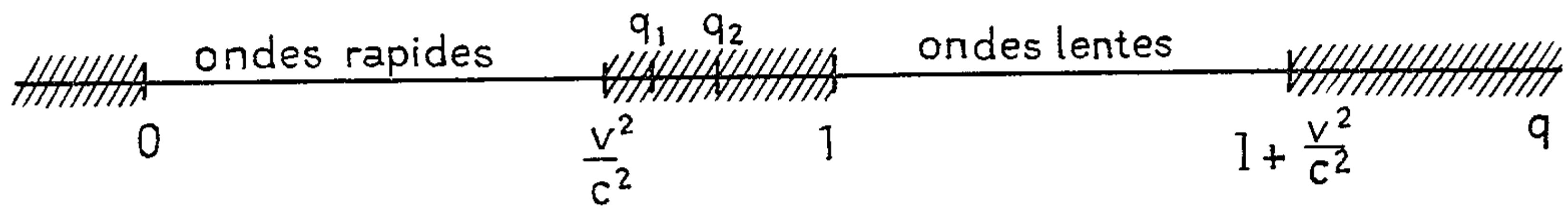
en sorte que si l'on suppose une propagation dans un fluide au repos où règne un champ magnétique b :

$$|\nabla\varphi|\,\nabla\lambda.\pi = -\frac{[\dot\rho]}{\rho}Q(q).$$

Les inégalités

$$0 \leq v_n^2 \leq v^2$$

imposent à q le domaine de variation figuré ci-dessous [dans le cas où $v < c$, $(c'/c)\,\rho < 1/2$] :



Par suite, pour l'ensemble de ces ondes

$$\frac{c'}{c}\rho + 1 \leq Q \leq \frac{3}{2}$$

et ces dernières inégalités seraient changées de sens si $(c'/c)\,\rho$ était supérieur à $1/2$.

Ainsi, tout comme en Aérodynamique, il se produira des chocs si le fluide subit au passage des ondes rapides ou lentes, une compression ($[\dot\rho] > 0$; il suffit d'ailleurs que cette condition soit vérifiée initialement). Quant aux ondes d'Alfvén, elles se déplacent sans subir aucune altération, pareilles à des ondes linéaires de translation.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) G. BOILLAT, *in* Actes du Colloque : *Prévisions, Calcul et Réalités* (mai 1963), Gauthier-Villars (sous presse).

(2) S. LUNDQUIST, *Arkiv för Fysik*, 5, nº 15, 1952.

(3) K. O. FRIEDRICHS et H. KRANZER, *Notes on Magneto-Hydrodynamics* VIII, NYO-6486, New York University, 1958.

(4) P. D. LAX, *Contributions to the theory of partial differential equations*, Princeton University Press, 1954.

RELATIVITÉ. — *Sur la détermination des ds^2 stationnaires.* Note (*) de M. **André Avez**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Si un modèle d'univers est régulier, complet, à comportement asymptotique euclidien, stationnaire, porteur d'un fluide parfait dont les lignes de courant coïncident avec les lignes de temps, c'est un modèle de Schwarzschild.

1. Notations. — Ce sont celles de M. Lichnerowicz ([1]).

Les indices grecs, latins et majuscules prennent respectivement les valeurs : (1, 2, 3, 4), (1, 2, 3), (1, 2). Nous renvoyons à ([1]) pour les notions d'espace-temps stationnaire ou statique orthogonal, de complétude, de comportement asymptotique euclidien et de fluide parfait.

2. Théorème. — *Si un modèle d'univers* V_4 *est : a. stationnaire; b. complet; c. à comportement asymptotique euclidien, la norme* ξ^2 *du vecteur de Killing tendant vers* 1 *par valeurs inférieures dans le domaine à l'infini des sections d'espace* V_3*; d. porteur d'un fluide parfait dont les lignes de courant coïncident avec les lignes de temps; e. tels que les points d'une section d'espace où* $\partial_i\xi = 0$ *soient isolés, et qu'en ces points* Dét $(\partial_{ij}\xi) \neq 0$, *c'est un modèle de Schwarzschild.*

3. D'après ([1]), p. 146, *a*, *b*, *c*, *d* entraînent que V_4 est statiques orthogonal. En le rapportant au système de coordonnées orthogonales défini par les lignes de temps, les équations d'Einstein s'écrivent [([1]), p. 136] :

$$R_{ij} = \frac{1}{\xi}\nabla_i\partial_j\xi - \frac{\chi}{2}g_{ij}(\rho - p), \tag{1}$$

$$\Delta_2\xi = -\frac{\chi\xi}{2}(\rho + 3p), \tag{2}$$

où g_{ij} est la métrique des sections d'espace V_3, R_{ij} leur tenseur de Ricci, $\nabla_i\partial_j\xi$ et $\Delta_2\xi$ la dérivée seconde covariante et le laplacien de ξ sur une section.

Récrivons ces équations en prenant comme système de coordonnées locales sur V_3 les surfaces $x^3 = \xi = \xi_0$ et leurs trajectoires orthogonales $x^1 = (x^1)_0$, $x^2 = (x^2)_0$. Si g_{AB} est la métrique induite par g_{ij} sur $\xi = \xi_0$, la métrique de V_3 prend la forme

$$ds^2 = V^2 d\xi^2 + g_{AB}\,dx^A\,dx^B.$$

On définit un tenseur sur $\xi = \xi_0$ par les égalités

$$\Omega_{AB} = \frac{1}{2V}\partial_3 g_{AB}, \qquad \Omega_A^B = g^{BC}\Omega_{CA}, \qquad \Omega^{AB} = g^{AC}g^{BD}\Omega_{CD}.$$

On pose $\Omega_A^A = K$, $\Omega^2 = \Omega_{AB}\Omega^{AB}$, et les grandeurs affectées d'un * sont relatives aux surfaces $\xi = \xi_0$. Des calculs locaux montrent que (1) s'écrit

$$-\frac{\chi}{2}g_{AB}(\rho - p) + \frac{1}{V\xi}\Omega_{AB} = \frac{\overset{*}{R}}{2}g_{AB} - \frac{\partial_3\Omega_{AB}}{V} - \frac{\overset{*}{\nabla}_A\partial_B V}{V} - K\Omega_{AB} + 2\Omega_A^E\Omega_{EB}, \tag{3}$$

$$-\frac{\partial_A V}{V^2\xi} = \dot{\nabla}_B(\Omega^B_A - g^B_A K), \tag{4}$$

$$\frac{\chi V}{2}(\rho - p) + \frac{\partial_3 V}{V^2\xi} = \dot{\Delta}_2 V + \partial_3 K + V\Omega^2; \tag{5}$$

et (2) s'écrit

$$-\frac{\chi}{2} V\xi(\rho + 3p) = K - \frac{\partial_3 V}{V^2}. \tag{6}$$

En contractant (3) on obtient

$$\dot{R} = \frac{K}{V\xi} + \frac{\partial_3 K}{V} + \frac{\dot{\Delta}_2 V}{V} + K^2 - \chi(\rho - p). \tag{7}$$

qui donne avec (5) et (6) :

$$\dot{R} = \frac{2K}{V\xi} + K^2 - \Omega^2 + 2\chi p. \tag{8}$$

4. Lemme 1. — *ρ et p ne dépendent que de ξ.*

Preuve. — Sous les hypothèses a et d, l'équation différentielle des lignes de courant est

$$u^\lambda \nabla_\lambda u^\mu = \frac{\partial_\lambda p}{\rho}(g^{\lambda\mu} - u^\lambda u^\mu).$$

Mais

$$\xi^\lambda = \xi u^\lambda, \qquad \text{d'où} \qquad -\partial_i L^\xi = \frac{\partial_i p}{\rho}.$$

C. Q. F. D.

5. Lemme 2. — *V et $\dot{R}$ sont constants sur une même composante connexe d'une surface $\xi = \xi_0$.*

Preuve. — Faisons opérer $\dot{\nabla}^B$ sur les deux membres de (3). Pour cela, notons que les identités de Ricci entraînent

$$\dot{\nabla}^B \dot{\nabla}_A \partial_B V = \frac{\dot{R}}{2}\partial_A V + \partial_A \dot{\Delta}_2 V.$$

Pour calculer $\partial_A \dot{R}$ on utilise (8). Pour calculer $\dot{\nabla}^B(\partial_3\Omega_{AB})$ on observe que :

$$\dot{\nabla}^B(\partial_3\Omega_{AB}) = \dot{g}^{BC}\partial_3(\dot{\nabla}_C\Omega_{AB}) + \Omega^C_H \partial_3 \dot{\Gamma}^H_{CA} + \dot{g}^{BC}\partial_3\dot{\Gamma}^H_{CB}\Omega_{HA}.$$

Mais un calcul facile donne

$$\partial_3 \dot{\Gamma}^H_{CA} = \dot{\nabla}_C(V\Omega^H_A) + \dot{\nabla}_A(V\Omega^H_C) - \dot{\nabla}^H(V\Omega_{AC}),$$

d'où

$$\dot{\nabla}^B(\partial_3\Omega_{AB}) = \partial_3(\dot{\nabla}^B\Omega_{AB}) + 2V\Omega^{BC}\dot{\nabla}_C\Omega_{AB} + \Omega^{HC}\dot{\nabla}_A(V\Omega_{HC})$$
$$+ 2\Omega_{HA}\dot{\nabla}_C(V\Omega^{HC}) - \Omega_{HA}\dot{\nabla}^H(VK).$$

On obtient finalement une équation où l'on remplace $\dot{\nabla}_B\Omega^B_A$ et $\dot{\Delta}_2 V$ par leur valeur tirée de (4) et (5). En remarquant que le lemme 1 entraîne $\partial_A p = 0$, il reste $\partial_A V = 0$. Ainsi, p, ρ et V ne dépendent que de ξ; il en est donc de même de K d'après (6), puis de $\dot{R}$ d'après (7).

6. Lemme 3. — *Désignons par* M_r *le nombre de points de* V_3 *où* $\partial_i\xi = 0$, *la forme quadratique associée à* $\partial_{ij}\xi$ *comportant* r *signes* — *en ce point. Sous les hypothèses du théorème*, $M_1 = M_2 = 0$.

Preuve. — Le lemme 2 montre que

$$\Delta_1\xi = g^{ij}\partial_i\xi\partial_j\xi = g^{ij}\partial_{3i}\partial_{3j} = \overline{V}^2$$

ne dépend que de ξ. Donc $\partial_i\Delta_1\xi = f(\xi)\,\partial_i\xi$. En dérivant et en se plaçant en un point où $\partial_i\xi = 0$:

$$\nabla_i\partial_j\xi\nabla_k\partial^j\xi = f\nabla_i\partial_k\xi.$$

Or

$$\text{Dét}(\nabla_i\partial_j\xi) = \text{Dét}(\partial_{ij}\xi) \neq 0,$$

donc $\nabla_i\partial_j\xi = fg_{ij}$.

C. Q. F. D.

7. Lemme 4. — *Sous les hypothèses du théorème*, $M_3 = 0$.

Preuve. — Sinon il existe un point x de V_3 où ξ est maximal. D'après l'hypothèse c, il existe un ξ_0 assez voisin de 1 pour que dans le domaine D bordé par $\xi = \xi_0$ on ait $x \in D$, $\xi \leqq \xi_0$. Mais d'après (2), $-\Delta_2\xi \geqq 0$. Comme $-\Delta_2$ est elliptique, cela entraîne [(1), p. 135] $\xi = \xi_0$ sur D; ce qui contredit l'isolement des points où $\partial_i\xi = 0$.

8. Lemme 5. — *Sous les hypothèses du théorème*, $M_0 = 1$.

Preuve. — Soient B_r les nombres de Betti de V_3. Les inégalités de Morse (2) sont applicables sous les hypothèses c et e. En particulier :

$$1 = (M_0 - B_0 + 1) - (M_1 - B_1 + 1) + (M_2 - B_2 + 1) - (M_3 - B_3 + 1).$$

La caractéristique $\chi(V_3)$ est nulle, compte tenu du bord B_2. Les lemmes 3 et 4 entraînent donc $M_0 = 1$.

9. Preuve du théorème. — Puisqu'il n'existe qu'un seul point o de V_3 où $\partial_i\xi = 0$, correspondant à un minimum, un raisonnement classique montre que V_3 est difféomorphe à R^3 et que le système de coordonnées défini par les lignes intégrales de $\partial_i\xi$ et les surfaces $\xi = \xi_0$ est global et orthogonal. Les surfaces $\xi = \xi_0$ étant difféomorphes à S^2 et sans self-intersection. Dans ce système de coordonnées les surfaces $\xi = \xi_0$ forment donc une famille de sphères parallèles et à courbure constante, d'après le lemme 2. La métrique de V^3, comme ρ et p, ne dépend donc que de ξ : elle est à symétrie sphérique. On sait alors que V_4 est un modèle de Schwarzschild. Notons que les ds^2 statiques et cylindriques ne vérifient pas les hypothèses du théorème : ils présentent des singularités sur l'axe

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) M. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme* Masson, Paris.

(2) M. Morse, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 27, 1925, p. 345-396.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la théorie quantique des effets magnéto-optiques moléculaires. Calcul des moments dipolaires électrique et magnétique en vue de la détermination de l'effet Faraday.* Note (*) de MM. **Pierre Smet** et **Jacques Tillieu**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous allons utiliser les fonctions introduites dans deux Notes précédentes, désignées respectivement par (A) (1) et I (2), pour calculer les moments dipolaires électrique et magnétique de la molécule décrite, dans son état non perturbé, par la fonction $\psi_0^{(0)}(\vec{R})$.

1. Pour le moment électrique, nous avons

$$(1)\qquad \langle \vec{P} \rangle = \Big\langle \sum_j e_j \vec{r}_j \Big\rangle = \langle \Psi(t) | \vec{P} | \Psi(t) \rangle = \langle \vec{P} \rangle^{(0)} + \langle \vec{P} \rangle^{(1)} + \langle \vec{P} \rangle^{(2)}$$

C'est le troisième terme qui intervient dans la théorie des effets magnéto-optiques, soit

$$(2)\qquad \langle \vec{P} \rangle^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | \vec{P} | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \vec{P} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \vec{P} | \Psi^{(1)} \rangle.$$

En utilisant les développements (I, 3.0, 1 et 2), et gardant seulement les termes dépendant à la fois de $\vec{A}_0$ et $\vec{B'}$, nous obtenons

$$
\begin{aligned}
(2')\quad \langle \vec{P} \rangle^{(2)} = 2\,\mathrm{Re} \Big\{ & \big\langle \psi_0^{(0)} \big| \vec{P}\big[\big(\vec{\vec{T}}_1^{+} e^{i\omega t} + \vec{\vec{T}}_1^{-} e^{-i\omega t} \big) : \big(\vec{A}_0 \otimes \vec{B'} \big) \big] \big| \psi_0^{(0)} \big\rangle \\
& + \big\langle \psi_0^{(0)} \big| \vec{P}\big[\big[\vec{G}^{\star} \otimes \big(\vec{F}_1^{+} e^{-i\omega t} + \vec{F}_1^{-} e^{-i\omega t} \big) \big] : \big(\vec{A}_0 \otimes \vec{B'} \big) \big] \big| \psi_0^{(0)} \big\rangle \\
& + \big\langle \psi_0^{(0)} \big| \vec{P}\big[\big(\vec{\vec{T}}_2^{+} e^{i\omega t} + \vec{\vec{T}}_2^{-} e^{-i\omega t} \big) : \big[\big(\vec{k} \wedge \vec{A}_0 \big) \otimes \vec{B'} \big] \big] \big| \psi_0^{(0)} \big\rangle \\
& + \big\langle \psi_0^{(0)} \big| \vec{P}\big[\big[\vec{G}^{\star} \otimes \big(\vec{F}_2^{+} e^{i\omega t} + \vec{F}_2^{-} e^{-i\omega t} \big) \big] : \big[\big(\vec{k} \wedge \vec{A}_0 \big) \otimes \vec{B'} \big] \big] \big| \psi_0^{(0)} \big\rangle \Big\},
\end{aligned}
$$

ou, en faisant apparaître les champs $\vec{\mathcal{E}}$ et $\vec{B}$ de l'onde lumineuse

$$
\begin{aligned}
(2'')\quad \langle \vec{P} \rangle^{(2)} = \; & \frac{c}{\omega^2}\,\mathrm{Re} \Big\{ \big\langle \psi_0^{(0)} \big| \vec{P}\big[\big(\vec{\vec{T}}_1^{+} + \vec{\vec{T}}_1^{-} \big) : \big(\dot{\vec{\mathcal{E}}} \otimes \vec{B'} \big) \big] \big| \psi_0^{(0)} \big\rangle \Big\} \\
& + \frac{c}{\omega^2}\,\mathrm{Re} \Big\{ \big\langle \psi_0^{(0)} \big| \vec{P}\big[\big[\big(\vec{F}_1^{+} + \vec{F}_1^{-} \big) \otimes \vec{G}^{\star} \big] : \big(\dot{\vec{\mathcal{E}}} \otimes \vec{B'} \big) \big] \big| \psi_0^{(0)} \big\rangle \Big\} \\
& - \frac{c}{\omega}\,\mathrm{Im} \Big\{ \big\langle \psi_0^{(0)} \big| \vec{P}\big[\big(\vec{\vec{T}}_1^{+} - \vec{\vec{T}}_1^{-} \big) : \big(\vec{\mathcal{E}} \otimes \vec{B'} \big) \big] \big| \psi_0^{(0)} \big\rangle \Big\} \\
& - \frac{c}{\omega}\,\mathrm{Im} \Big\{ \big\langle \psi_0^{(0)} \big| \vec{P}\big[\big[\big(\vec{F}_1^{+} - \vec{F}_1^{-} \big) \otimes \vec{G}^{\star} \big] : \big(\vec{\mathcal{E}} \otimes \vec{B'} \big) \big] \big| \psi_0^{(0)} \big\rangle \Big\} \\
& + \frac{1}{\omega}\,\mathrm{Re} \Big\{ \big\langle \psi_0^{(0)} \big| \vec{P}\big[\big(\vec{\vec{T}}_2^{+} + \vec{\vec{T}}_2^{-} \big) : \big(\dot{\vec{B}} \otimes \vec{B'} \big) \big] \big| \psi_0^{(0)} \big\rangle \Big\} \\
& - \frac{1}{\omega}\,\mathrm{Re} \Big\{ \big\langle \psi_0^{(0)} \big| \vec{P}\big[\big[\big(\vec{F}_2^{+} + \vec{F}_2^{-} \big) \otimes \vec{G}^{\star} \big] : \big(\dot{\vec{B}} \otimes \vec{B'} \big) \big] \big| \psi_0^{(0)} \big\rangle \Big\} \\
& - \mathrm{Im} \Big\{ \big\langle \psi_0^{(0)} \big| \vec{P}\big[\big(\vec{\vec{T}}_2^{+} - \vec{\vec{T}}_2^{-} \big) : \big(\vec{B} \otimes \vec{B'} \big) \big] \big| \psi_0^{(0)} \big\rangle \Big\} \\
& - \mathrm{Im} \Big\{ \big\langle \psi_0^{(0)} \big| \vec{P}\big[\big[\big(\vec{F}_2^{+} - \vec{F}_2^{-} \big) \otimes \vec{G}^{\star} \big] : \big(\vec{B} \otimes \vec{B'} \big) \big] \big| \psi_0^{(0)} \big\rangle \Big\}.
\end{aligned}
$$

Nous pouvons calculer la moyenne du moment électrique sur toutes les orientations de la molécule, en nous bornant au cas de molécules diamagnétiques et négligeant un effet d'orientation provenant de l'anisotropie de la susceptibilité magnétique; ceci limite l'étude à l'effet Faraday (champ $\vec{B}'$ parallèle au vecteur d'onde $\vec{k}$) et ne permet pas d'envisager l'effet Cotton-Mouton ($\vec{B}'$ normal à $\vec{k}$) pour lequel l'intervention de l'anisotropie complique le calcul des moyennes ([3]). Il vient ainsi :

$$
(3)\qquad \overline{\langle \vec{P} \rangle}^{(2)} = \left\{ \begin{aligned} &\frac{c}{3\omega^2}\,\mathrm{Re}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \vec{P}\left(\vec{T}_1^{+} + \vec{T}_1^{-}\right) \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \\ &+ \frac{c}{6\omega^2}\,\mathrm{Re}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \vec{P}\left[\left(\vec{F}_1^{+} + \vec{F}_1^{-}\right) \wedge \vec{G}^{*}\right] \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \end{aligned} \right\} \left(\dot{\vec{\mathcal{E}}} \wedge \vec{B}'\right)
$$

$$
- \left\{ \begin{aligned} &\frac{c}{3\omega}\,\mathrm{Im}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \vec{P}\left(\vec{T}_1^{+} - \vec{T}_0^{-}\right) \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \\ &+ \frac{c}{6\omega}\,\mathrm{Im}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \vec{P}\left[\left(\vec{F}_1^{+} - \vec{F}_1^{-}\right) \wedge \vec{G}^{*}\right] \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \end{aligned} \right\} \left(\vec{\mathcal{E}} \wedge \vec{B}'\right)
$$

$$
+ \left\{ \begin{aligned} &\frac{1}{3\omega}\,\mathrm{Re}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \vec{P}\left(\vec{T}_2^{+} + \vec{T}_2^{-}\right) \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \\ &+ \frac{1}{6\omega}\,\mathrm{Re}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \vec{P}\left[\left(\vec{F}_2^{+} + \vec{F}_2^{-}\right) \wedge \vec{G}^{*}\right] \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \end{aligned} \right\} \left(\dot{\vec{B}} \wedge \vec{B}'\right)
$$

$$
- \left\{ \begin{aligned} &\frac{1}{3}\,\mathrm{Im}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \vec{P}\left(\vec{T}_2^{+} - \vec{T}_2^{-}\right) \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \\ &+ \frac{1}{6}\,\mathrm{Im}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \vec{P}\left[\left(\vec{F}_2^{+} - \vec{F}_2^{-}\right) \wedge \vec{G}^{*}\right)\right] \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \end{aligned} \right\} \left(\vec{B} \wedge \vec{B}'\right).
$$

Dans (3), nous avons utilisé des transformations des fonctions indiquées dans la Note I.

2. Pour le moment magnétique, le calcul est quelque peu compliqué par l'existence d'une perturbation de l'opérateur. Nous avons

$$
\begin{aligned}
(4)\qquad \langle \vec{M} \rangle &= \langle \Psi | \vec{M}^{(0)} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \vec{M}^{(1)} | \Psi \rangle \\
&= \left\langle \Psi \left| \sum_j \frac{e_j}{2m_j c}\, \vec{r}_j \wedge \vec{p}_j \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \sum_j \frac{e_j^2}{2m_j c^2}\, \vec{r}_j \wedge \left(\vec{A} + \vec{A}'\right) \right| \Psi \right\rangle \\
&= \langle \vec{M} \rangle^{(0)} + \langle \vec{M} \rangle^{(1)} + \langle \vec{M} \rangle^{(2)}.
\end{aligned}
$$

Là encore, seul le troisième terme nous intéresse, soit

$$
\begin{aligned}
(5)\qquad \langle \vec{M} \rangle^{(2)} = {} & \langle \Psi^{(2)} | \vec{M}^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \vec{M}^{(0)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \vec{M}^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle \\
& + \langle \Psi^{(1)} | \vec{M}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \vec{M}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle.
\end{aligned}
$$

Un calcul analogue à celui fait pour passer de (2) à (3) dans le cas électrique, conduit à une expression comparable aux grandeurs macroscopiques

$$
(6)\qquad \overline{\langle \vec{M} \rangle}^{(2)} = \left\{ \begin{aligned} &\frac{c}{3\omega^2}\,\mathrm{Re}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \vec{M}^{(0)}\left(\vec{T}_1^{+} + \vec{T}_1^{-}\right) \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \\ &+ \frac{c}{6\omega^2}\,\mathrm{Re}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \vec{G}^{*}\left[\vec{M}^{(0)} \wedge \left(\vec{F}_1^{+} + \vec{F}_1^{-}\right)\right] \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \end{aligned} \right.
$$

$$
\begin{aligned}
&+\frac{c}{3\omega^2}\operatorname{Re}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \sum_j \frac{e_j^2}{m_j c^2}\vec{r}_j.\overrightarrow{G} \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \Big\}(\vec{\mathcal{E}}\wedge\overrightarrow{B'}) \\
-\Big\{ &\frac{c}{3\omega}\operatorname{Im}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \overrightarrow{M}^{(0)}(\vec{T}_1^+ - \vec{T}_1^-) \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \\
&+\frac{c}{6\omega}\operatorname{Im}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \overrightarrow{G}^*[\overrightarrow{M}^{(0)}\wedge(\vec{F}_1^+ - \vec{F}_1^-)] \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \Big\}(\vec{\mathcal{E}}\wedge\overrightarrow{B'}) \\
+\Big\{ &\frac{1}{3\omega}\operatorname{Re}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \overrightarrow{M}^{(0)}(\overrightarrow{T}_2^+ + \overrightarrow{T}_2^-) \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \\
&+\frac{1}{6\omega}\operatorname{Re}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \overrightarrow{G}^*[\overrightarrow{M}^{(0)}\wedge(\overrightarrow{F}_2^+ + \overrightarrow{F}_2^-)] \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle (\dot{\overrightarrow{B}}\wedge\overrightarrow{B'}) \\
-\Big\{ &\frac{1}{3}\operatorname{Im}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \overrightarrow{M}^{(0)}(\overrightarrow{T}_2^+ - \overrightarrow{T}_2^-) \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \\
&+\frac{1}{6}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \overrightarrow{G}^*[\overrightarrow{M}^{(0)}\wedge(\overrightarrow{F}_2^+ - \overrightarrow{F}_2^-)] \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \Big\}(\overrightarrow{B}\wedge\overrightarrow{B'}).
\end{aligned}
$$

3. L'étude phénoménologique de l'effet Faraday ([4]) montre que la constante de Verdet qui peut servir à le mesurer, est donnée à partir des coefficients η de $\vec{\mathcal{E}}\wedge\overrightarrow{B'}$ dans $\overline{\langle\vec{P}\rangle}^{(2)}$ et ξ de $\dot{\overrightarrow{B}}\wedge\overrightarrow{B'}$ dans $\overline{\langle\overrightarrow{M}\rangle}^{(2)}$ par une expression dont la forme dépend du caractère attribué au champ interne. Les formules (3) et (6) donnent donc

$$
\begin{aligned}
(7)\qquad \eta = &\frac{c}{3\omega^2}\operatorname{Re}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \vec{P}(\vec{T}_1^+ + \vec{T}_1^-) \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \\
&+\frac{c}{6\omega^2}\operatorname{Re}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \vec{P}[(\vec{F}_1^+ + \vec{F}_1^-)\wedge\overrightarrow{G}^*] \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle, \\
(8)\qquad \xi = &\frac{1}{3\omega}\operatorname{Re}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \overrightarrow{M}^{(0)}(\overrightarrow{T}_2^+ + \overrightarrow{T}_2^-) \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \\
&+\frac{1}{6\omega}\operatorname{Re}\left\langle \psi_0^{(0)} \left| \overrightarrow{G}^*[\overrightarrow{M}^{(0)}\wedge(\overrightarrow{F}_2^+ + \overrightarrow{F}_2^-)] \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle.
\end{aligned}
$$

4. Pour la plupart des molécules, la fonction $\psi_0^{(0)}$ est réelle. Dans ces conditions, on voit facilement que le caractère réel ou imaginaire pur des différentes fonctions de perturbation introduites assure la nullité des termes en $\vec{\mathcal{E}}\wedge\overrightarrow{B'}$, $\dot{\overrightarrow{B}}\wedge\overrightarrow{B'}$ dans $\overline{\langle\vec{P}\rangle}^{(2)}$, des termes en $\vec{\mathcal{E}}\wedge\overrightarrow{B'}$, $\overrightarrow{B}\wedge\overrightarrow{B'}$ dans $\overline{\langle\overrightarrow{M}\rangle}^{(2)}$.

En utilisant les diverses équations données dans I et la relation de fermeture pour les fonctions non perturbées $\psi_l^{(0)}$, on retrouve pour les termes non nuls figurant dans (3) et (6), les résultats obtenus par Groenewege [*voir* les formules (26) et (32) de ([4])].

Il est intéressant de remarquer que les résultats précédents sont valables dans des conditions un peu plus larges que celles indiquées par cet auteur : seule $\psi_0^{(0)}$ doit être réelle, les $\psi_l^{(0)}$ $(l \neq 0)$ peuvent être complexes, ce qui

étend l'application des formules à des molécules dont le groupe de symétrie possède éventuellement des représentations irréductibles bi- et tridimensionnelles.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) A. Crémieu, P. Smet et J. Tillieu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 843.

(2) P. Smet et J. Tillieu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3123.

(3) *Voir*, par exemple, A. D. Buckingham et J. A. Pople, *Proc. Phys. Soc.*, 69, 1956, p. 1133.

(4) M. P. Groenewege, *Mol. Phys.*, 5, 1962, p. 541.

(Département de Physique, Faculté des Sciences, 50, rue Gauthier-de-Châtillon, Lille.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Effet Compton à la première résonance.* Note (*) de M. **Asit Bhattacharya**, transmise par M. Francis Perrin.

A l'aide d'un modèle qui permet d'étendre les techniques de calcul usuelles de la théorie des champs aux processus où interviennent des résonances, nous avons calculé la section efficace différentielle de l'effet Compton à l'énergie de la résonance N^* (3/2, 3/2). Par comparaison avec l'expérience, on déduit la valeur de la constante de couplage γNN^*. Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue par d'autres auteurs.

Nous avons voulu calculer l'effet Compton à la première résonance à l'aide d'un modèle utilisé récemment par divers auteurs [(1) à (4)] et qui consiste à écrire le propagateur de l'isobare (3/2, 3/2) comme suit :

$$S^{\rho\lambda} = \frac{i}{(2\pi)^4} \frac{\bar{t} + W}{\mathbf{t}^2 - M^{*2} + i\eta} \left[g^{\rho\lambda} - \frac{1}{3}\gamma^\rho\gamma^\lambda - \frac{1}{3W}(\gamma^\rho t^\lambda - \gamma^\lambda t^\rho) - \frac{2}{3W^2} t^\rho t^\lambda \right],$$

$$(\bar{t} = t_\mu \gamma^\mu)$$

où $\mathbf{t}$ est le quadrivecteur impulsion-énergie de l'isobare (3/2, 3/2), M^* est sa masse fixe et W est son énergie dans son système propre (masse variable).

Nous utiliserons ce propagateur sous une forme équivalente, mais plus facile à traiter dans les calculs :

$$S^{\rho\lambda} = \frac{i}{(2\pi)^4} \frac{1}{W^2 - M^{*2} + i\eta} \frac{W}{3} [3(\bar{\tau} + 1)(g^{\rho\lambda} - \tau^\rho\tau^\lambda) + (\tau^\rho + \gamma^\rho)(\bar{\tau} - 1)(\tau^\lambda + \gamma^\lambda)],$$

où

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{\mathbf{t}}{W}.$$

Pour écrire l'élément de matrice correspondant au diagramme de Feynman de la figure 1 (diagramme auquel nous attribuons un rôle prépondérant au voisinage de la résonance), nous nous sommes servi d'une part de ce propagateur, et d'autre part pour le vertex γNN^* d'un couplage du type magnétique dipôlaire [*voir* Gourdin et Salin (5), Abillon (3)]

$$H_{\gamma NN^*} = \frac{e^*}{M} \overline{\Psi}^\lambda \gamma^\mu \gamma^5 \psi F_{\lambda\mu} + \text{c. h.},$$

où Ψ^λ, ψ sont les champs libres décrivant respectivement l'isobare et le nucléon, M est la masse du nucléon, e^* une constante de couplage et $F_{\lambda\mu}$ le tenseur électromagnétique

$$F_{\lambda\mu} = \partial_\lambda A_\mu - \partial_\mu A_\lambda.$$

Dans ces conditions, les règles de Feynman donnent

$$|\mathfrak{M}| = \frac{e^{*2}}{2M} \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{\sqrt{EE'\omega\omega'}} \delta^{(4)}(\mathbf{K}' + \mathbf{P}' - \mathbf{K} - \mathbf{P})$$

$$\times \bar{u}^r(\vec{P}')(k'_\rho \varepsilon'_\sigma - k'_\sigma \varepsilon'_\rho)\gamma^5\gamma^\sigma S^{\rho\lambda}\gamma^\mu\gamma^5(k_\lambda \varepsilon_\mu - k_\mu \varepsilon_\lambda) u^s(\vec{P}),$$

où $\varepsilon\,(o, \vec{\varepsilon})$, $\varepsilon'\,(o, \vec{\varepsilon}')$ sont les quadrivecteurs respectifs de polarisation du photon initial et final, et u, $\bar{u}$ sont les spineurs du nucléon initial et final. Si nous utilisons les propriétés des champs du photon, du nucléon et de la particule de spin 3/2, et si nous nous plaçons dans le système du centre d'impulsion, cette expression prend la forme

$$|\mathfrak{M}| = \frac{e^{*2}}{(2\pi)^2}\frac{\delta^{(4)}(\mathbf{K}'+\mathbf{P}'-\mathbf{K}-\mathbf{P})}{2M\omega E(W^2-M^{*2}+i\eta)}\bar{u}^r(\vec{P}')\,Q\,u^s(\vec{P}),$$

où

$$Q = \bar{\varepsilon}'(A\bar{t}+BW)\bar{\varepsilon}+\alpha\bar{\varepsilon}'(\bar{t}-W)+\beta(\bar{t}-W)\bar{\varepsilon}+\gamma(\bar{t}-W),$$

où

$$A = \frac{1}{3}(W+E+2M)^2-(\vec{k}'.\vec{k}),$$

$$B = \frac{1}{3}(W+E+2M)^2+(\vec{k}'.\vec{k}),$$

$$\alpha = -(W+M)(\vec{k}'.\vec{\varepsilon}),$$

$$\beta = -(W+M)(\vec{k}.\vec{\varepsilon}'),$$

$$\gamma = -(W+M)^2(\vec{\varepsilon}'.\vec{\varepsilon}).$$

Nous obtenons ainsi la section efficace différentielle

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2(8\pi)^2}\frac{e^{*4}}{M^4W^2}\frac{1}{(W+M^*)^2\left[(W-M^*)^2+\frac{\Gamma^2}{4}\right]}\frac{1}{2}\sum_{\text{pol}}\mathrm{Tr}[(\bar{P}'+M)\,Q\,(\bar{P}+M)\gamma_0 Q^\dagger\gamma^0],$$

où nous avons introduit le paramètre Γ qui représente la largeur variable de la résonance, en adoptant une expression du type Breit-Wigner. Γ se déduit de η par $\eta = (W+M^*)(\Gamma/2)$, et son expression en fonction de W est donnée dans [(2), (4)].

Effectuant la trace, et la demi-somme sur les polarisations initiale et finale, l'expression de la section efficace différentielle dans le système du centre d'impulsion devient

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4(2\pi)^2}\frac{e^{*4}\omega^4}{M^4W^2}\frac{1}{(W+M^*)^2\left[(W-M^*)^2+\frac{\Gamma^2}{4}\right]}(C+D\cos^2\theta),$$

où

$$C = \frac{1}{2}(W^2+M^2)^2-\frac{4}{9}M^4,$$

$$D = \frac{1}{6}(3W^2-M^2)^2.$$

En comparant avec les résultats expérimentaux de De Wire, Feldman, Highland, Littauer (6) à l'énergie de 312 MeV du photon incident dans

le système du laboratoire, et aux angles de 75°, 90° et 120° dans le système du centre d'impulsion, nous obtenons comme meilleure valeur de la constante de couplage $e^* = 0{,}66$. Cette valeur est en excellent accord

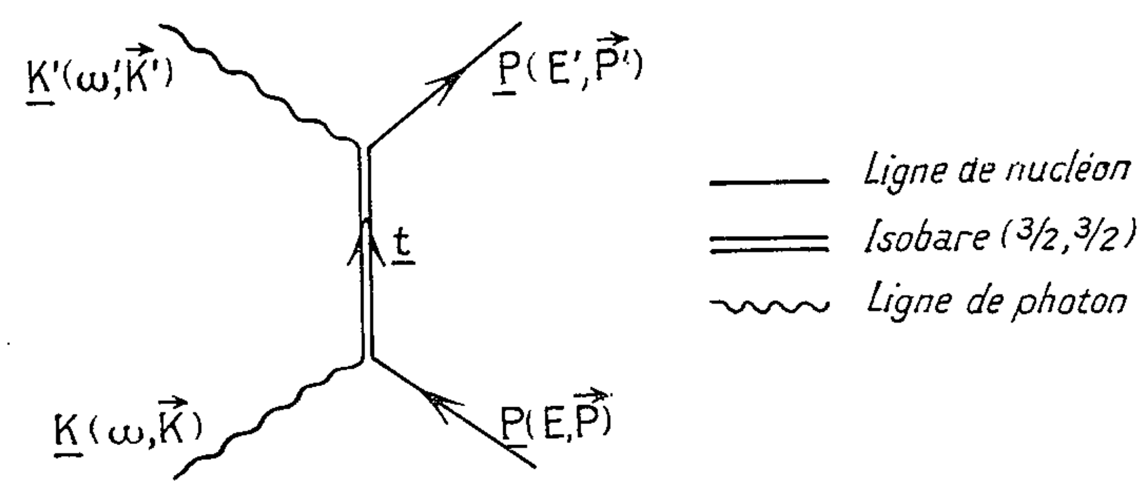


Fig. 1.

avec celle trouvée par Abillon (7) dans l'étude de l'électro-production et en bon accord avec celle trouvée par Gourdin et Salin pour la photo-production (5) [où $C_2 = (m_\pi/M)\left(\sqrt{137/4\pi}\right)e^*$].

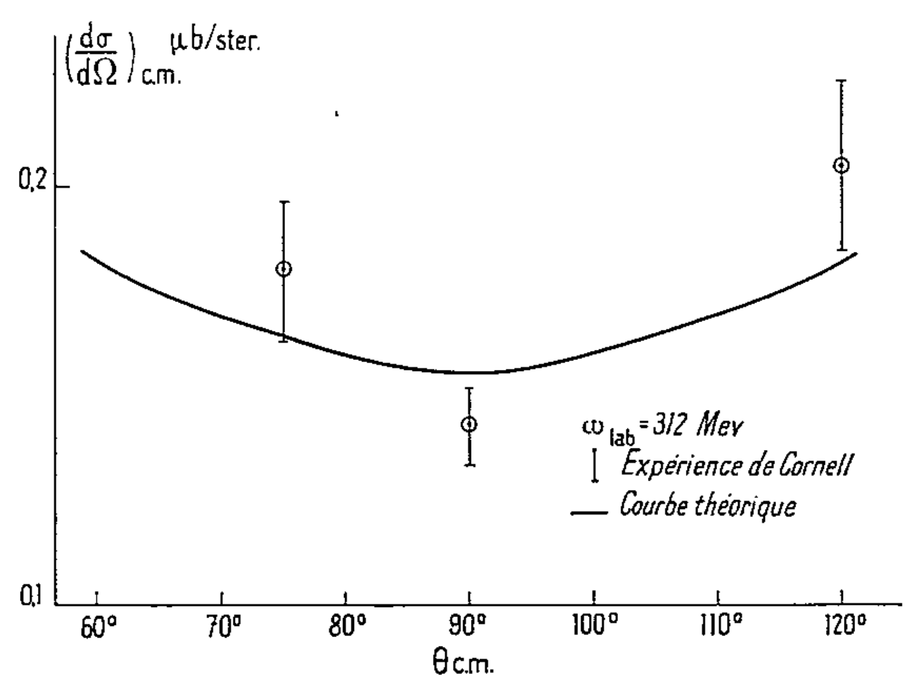


Fig. 2.

Adoptant cette valeur de e^*, nous donnons sur la figure 2 la distribution angulaire de la section efficace pour $\omega_{lab} = 312$ MeV et sur la figure 3 la variation de la section efficace différentielle à 90° avec ω_{lab} au

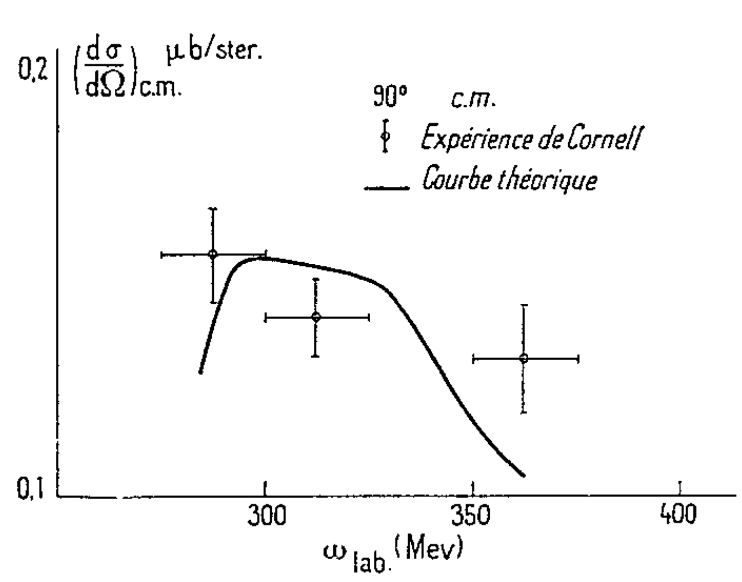


Fig. 3.

voisinage de la résonance. L'accord avec l'expérience est assez grossier. Il sera certainement utile, d'une part de faire des mesures plus nombreuses et plus précises, et d'autre part, d'améliorer le calcul en tenant compte de la contribution d'autres diagrammes que nous avons négligés.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) M. GOURDIN et P. SALIN, *Nuovo Cimento*, 27, 1963, p. 193.
(2) G. BORDES, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 612.
(3) J.-M. ABILLON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3605.
(4) T. BECHERRAWY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3127.
(5) M. GOURDIN et P. SALIN, *Nuovo Cimento*, 27, 1963, p. 309.
(6) J. W. DE WIRE, M. FELDMAN, V. L. HIGHLAND et R. LITTAUER, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 909.
(7) J.-M. ABILLON, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1011.

(*Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France.*)

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Hélicité et impulsion transversale d'un fermion relativiste extrême dans un accélérateur circulaire; effet de la limitation radiale du faisceau.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Dans une Note précédente [1] nous avions considéré des solutions à symétrie cylindrique du mouvement d'une particule de spin 1/2 soumis à un potentiel magnétique indépendant du temps purement tangentiel, $A_\theta = a(r)$, donc à un champ purement axial $H_z(r)$; r, θ, z désignait un système de coordonnées cylindriques. Ces solutions, qui étaient fonctions propres de l'état d'hélicité, avaient l'inconvénient d'être non nulles pour toute valeur du rayon $0 \leq r \leq +\infty$. Nous allons définir ici une classe de solutions s'annulant, ainsi que leurs dérivées, en dehors d'un intervalle $0 < a \leq r \leq b < +\infty$. Nos notations resteront les mêmes que précédemment [1], avec $c = 1$, $\hbar = 1$ et la charge incorporée dans le potentiel A. Pour éviter les redites et faciliter les références, nous numéroterons les équations à la suite des précédentes [1].

Les solutions que nous allons calculer ont les caractères suivants : 1° Dépendance temporelle de la forme e^{-iWt}, W = Cte : il n'y a donc pas lieu d'effectuer une transformation de Foldy-Wouthuysen pour séparer les énergies positives et négatives, et l'on est assuré que la vitesse cinématique est tangente aux lignes de courant de Dirac; 2° Pas de dépendance de z : il n'y a donc pas de composante de l'impulsion k suivant Oz; 3° Cas relativiste extrême, entraînant la colinéarité des vecteurs (isotropes) densités de courant **j** et de spin $\boldsymbol{\sigma}$; 4° Composante radiale j_r nulle; 5° Possibilité d'ajuster la dépendance radiale de l'onde $\psi(r)$, donc la valeur de **rot** $\boldsymbol{\sigma}$, de telle manière que le courant **j** ait une composante axiale $j_z(r)$ non nulle : c'est cela qui, joint à la nullité de k_z, constitue notre *effet inertial de spin*; enfin 6° Nous montrerons que les formules particulières obtenues par le calcul explicite de ce cas représentent l'application littérale des formules générales de notre *effet inertial de spin*.

Cherchons donc des solutions de « l'équation du neutrino à deux composantes » avec potentiel extérieur (2) de la forme plus générale que (3) :

$$\psi(r, \theta, t) = e^{i(C\theta - Wt)} \Lambda^{-1}(\theta)\, \varphi(r), \tag{18}$$

où $\varphi(r)$ désigne un spineur à deux composantes, C et W des constantes, et $\Lambda(\theta)$ la matrice de transformation du ψ dans une rotation θ autour de Oz définie par (6). Dans ces conditions, σ_1, σ_2, σ_3 désignant un jeu de matrices de Pauli, les quatre équations de Dirac se réduisent aux deux paires d'équations plus générales que (8)

$$\left\{\left(\frac{d}{dr} + \frac{1}{2r}\right)\sigma_1 + i\left[a(r) + \frac{C}{r}\right]\sigma_2 \mp iW\right\}\varphi = 0. \tag{19}$$

Bien que les formules suivantes puissent être établies par des calculs covariants impliquant l'algèbre des matrices σ, nous allons les établir au moyen d'une représentation particulière des σ. Il est indiqué de numéroter σ_1 la « matrice standard » à éléments imaginaires, car alors φ pourra être pris réel; et σ_2 la « matrice standard » diagonale, car les poids des deux états d'hélicité seront en évidence. Posons donc ([2])

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{20}$$

Les (19) se récrivent alors, les dérivées étant prises par rapport à r,

$$\begin{cases} \varphi'_2 + \dfrac{1}{2r}\varphi_2 - \left[a(r) + \dfrac{C}{r} \mp W\right]\varphi_1 = 0, \\ \varphi'_1 + \dfrac{1}{2r}\varphi_1 - \left[a(r) + \dfrac{C}{r} \pm W\right]\varphi_2 = 0. \end{cases} \tag{21}$$

En éliminant le potentiel $a(r)$ on obtiendra une relation différentielle en φ_1 et φ_2 qui, jointe à une relation arbitraire en φ_1 et φ_2, déterminera φ_1 et φ_2; ensuite, les (21) permettront le calcul du $a(r)$ correspondant à cette solution.

Compte tenu des expressions des densités de courant, de spin et de présence liées à la représentation (20) [le double signe étant le même qu'en (21) et caractérisant l'état d'hélicité ([3])]

$$\pm j_r = 2\sigma_r = 0, \qquad \pm j_\theta = 2\sigma_\theta = \varphi_1^2 - \varphi_2^2, \qquad \pm j_z = 2\sigma_z = 2\varphi_1\varphi_2, \tag{22}$$

$$\rho = \varphi_1^2 + \varphi_2^2, \tag{23}$$

la formule obtenue en éliminant $a(r)$ entre les (21) n'est autre que

$$W r j_z = (r\sigma_\theta)' \tag{24}$$

ou encore, en introduisant la déflexion des lignes de courant dans la direction Oz :

$$\operatorname{tg}\alpha \equiv \frac{j_z}{j_\theta} = \pm\frac{1}{2W}\frac{d}{dr}\operatorname{Log}(rj_\theta). \tag{25}$$

Ayant déterminé φ_1 et φ_2 au moyen de (24) ou (25) et d'une autre relation arbitraire, le moyen le plus élégant de calculer $a(r)$ est d'éliminer W entre les (21), ce qui donne

$$2[ra(r) + C]j_z = (r\rho)', \tag{26}$$

la relation entre ρ, j_θ et j_z étant

$$\rho^2 = j_\theta^2 + j_z^2 \qquad \text{ou} \qquad \rho = j_\theta \cos^{-1}\alpha. \tag{27}$$

N'ayant pas ici l'intention de pousser jusqu'au calcul explicite de $a(r)$, nous nous contenterons d'illustrer la classe des solutions cherchées par un exemple très schématique. Imposons à la composante tangentielle j_θ

du courant d'être constante dans un intervalle $a < r < b$ et nulle au dehors. On a le tableau de variations (J = Cte).

r	o		a		b		$+\infty$
$J^{-1}j_\theta$	o		1		o		
$J^{-1}\dfrac{dj_\theta}{dr}$	o	$\delta(r-a)$	o	$-\delta(r-b)$	o		
$2WJ^{-1}j_z$	o	$\delta(r-a)$	r^{-1}	$-\delta(r-b)$	o		

Notons la valeur de la déflexion à l'intérieur du faisceau

$$\operatorname{tg}\alpha = \pm (2Wr)^{-1}; \tag{28}$$

c'est la valeur déjà trouvée dans ce cas [(1), (4)]; les ondes dextrogyres et lévogyres sont respectivement déviées vers le haut et vers le bas.

Montrons maintenant, de deux manières différentes, que la formule (24) est l'expression directe de notre *effet inertial de spin.*

Multipliant par $2\pi\, dr\, dz$, on trouve au premier membre (puisque les corpuscules sont de vitesse $c = 1$) l'intégrale de l'impulsion longitudinale dans un anneau circulaire de section $dr\, dz$; puisque l'impulsion totale est nulle ($\partial\psi/\partial z = 0$), c'est aussi l'impulsion transversale changée de signe, $-\mathbf{T}$. Au second membre, on trouve l'expression $\iint \boldsymbol{\sigma} \wedge \mathbf{ds} = -\iiint \mathbf{rot}\,\boldsymbol{\sigma}\, dv$. L'ensemble représente notre première interprétation de l'*effet inertial de spin* (5).

Multipliant par $2\pi\,\delta r$, on trouve au premier membre le *flux de puissance* transportée par le courant de Dirac à travers une couronne circulaire d'un plan $z =$ Cte et, au second membre, l'expression $\delta\oint \boldsymbol{\sigma}\,.\,\mathbf{dl} = \iint \mathbf{rot}\,\boldsymbol{\sigma}\,.\,\mathbf{ds}$: c'est la seconde interprétation de l'*effet inertial de spin* que nous avons récemment donnée (6).

La solution résumée dans le précédent tableau appartient à la classe des solutions telles que le flux total du courant de Dirac à travers un plan $z=$Cte est nul $\left(\text{sur cet exemple on vérifie, par un calcul direct, que l'expression } 2\pi\int_0^{+\infty} j_z r\, dr = 0, \text{ la contribution des « fonctions } \delta \text{ » compensant celle du } r^{-1}\right)$. Physiquement on peut dire qu'il y a globalement compensation entre les « effets inertiaux de spin » liés à la valeur du **rot σ** intérieure au faisceau et aux valeurs (très élevées) du **rot σ** existant aux bords du faisceau. De ce fait, dans toute expérience impliquant une intégration sur tout le faisceau, l'*effet inertial de spin* ne peut pas être mis en évidence. Par contre, il le sera dans des expériences du type « mécanique des fluides » impliquant une analyse fine des lignes de courant de Dirac.

Celle-ci se fera en barrant finalement le faisceau par un écran récepteur, sur lequel se produira une transition de localisation ponctuelle des fermions à partir de leur état dynamique dans le faisceau. Notons à cet égard l'effet gravement perturbateur de l'imperfection du vide dans l'accélérateur : tout fermion d'épreuve qui heurte un électron du cortège moléculaire du gaz de l'enceinte est perdu pour notre expérience, du moins en ce qui concerne la partie ultérieure de sa trajectoire. En effet, cette collision implique une réduction du paquet d'ondes (comme à la chambre de Wilson), donc une intégration sur tout le faisceau, et donc un effet nul comme on l'a expliqué plus haut. En bref l'effet pur ne se manifestera que sur les fermions subissant leur première transition de localisation ponctuelle sur l'écran final.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4608.

(2) Il y avait une erreur de signe dans notre précédent choix des σ; par ailleurs, nous avons changé le signe $\pm$ devant W.

(3) *Voir*, par exemple, J. HAMILTON, *Theory of elementary particles*, Clarendon Press, 1959, p. 138-139.

(4) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3978; l'effet est évidemment deux fois plus fort avec le photon qu'avec l'électron.

(5) *Cahiers de Physique*, 13, 1959, p. 200 et 16, 1962, p. 153; *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 466.

(6) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1899.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *Application des moindres carrés à la solution de certains problèmes de chaleur*. Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Jean Lecomte.

La solution, par la méthode de Fourier, d'un problème de thermocinétique relatif à un système composé de plusieurs milieux limités, traité à une dimension pour simplifier, ne soulève aucune difficulté théorique. Les « solutions simples » F_k étant connues, en dépendance des paramètres u_k (qu'on dit aujourd'hui *valeurs propres*), racines d'une équation transcendante formée à partir des *conditions aux limites*, la solution d'un problème précis est la série $\sum A_k F_k$, où les coefficients A_k sont donnés par des intégrales, calculées, s'il s'agit d'un problème de refroidissement, à partir des *conditions initiales*, ou à partir des *états-limites* (jouant le rôle de conditions initiales), s'il s'agit d'un problème d'échauffement. Ces calculs sont, en principe, faciles, mais, surtout avec certaines données initiales, ils deviennent extrêmement lourds et insidieux, et la mise des résultats, sous une forme aussi simple que possible, par élimination partielle avec l'équation en u, se trouve, en fait, délicate. Aussi, dans les problèmes pratiques, une solution, *moins* laborieuse et restant raisonnablement *approchée*, est-elle souvent souhaitable.

La méthode banale, qui semble barbare mais ne se révèle pas, cependant, tellement mauvaise, consiste à limiter la série à quelques termes, au nombre de m, et à écrire qu'en m points, judicieusement choisis, le développement limité satisfait aux conditions initiales. D'où m équations linéaires à m inconnues. Sans doute, dès que le temps s'est un peu écoulé, les exponentielles contenues dans les F_k s'amortissent-elles très vite, de sorte que le développement limité représente effectivement bien la solution. Mais ce qui rend la méthode très maladroite, c'est qu'on veut représenter la solution par le développement limité, à l'instant initial, c'est-à-dire, précisément, à un moment où les exponentielles, quel que soit leur rang, sont *toutes* égales à l'unité, et où on ne peut compter, pour espérer que la représentation ne sera pas trop mauvaise, que sur la décroissance des coefficients A_k, bien *lente*, en vérité.

C'est pourquoi, en conservant l'idée du développement limité, nous en avons amélioré l'usage en tirant parti d'une propriété des développements orthogonaux (dont les séries de Fourier ne sont qu'un exemple), propriété classique, mais qui semble négligée, et qui consiste en ce que ces développements *minimisent* l'intégrale des écarts entre la fonction à représenter et le développement représentant. Cette propriété est d'ailleurs évidente puisque, le développement étant une représentation parfaite, ces écarts sont nuls en tous points.

Mais si l'on applique l'idée en un nombre *limité* de points, on ne retombe plus sur les formules classiques (qu'on veut justement éviter) du calcul des A_k, mais sur les calculs effectifs de la *méthode des moindres carrés.* Si donc on a remplacé la série par le développement limité à *m* termes, on écrira que ce développement satisfait aux conditions initiales en un nombre de points notablement *supérieur* à *m*, et l'on obtiendra ainsi un système linéaire *surabondant*, qu'on traitera par les moindres carrés à la manière classique.

C'est que si, dans son application habituelle à l'exploitation des mesures *physiques*, la méthode des moindres carrés est des plus contestables, elle présente aussi un aspect *mathématique* inattaquable en ce qu'elle donne un moyen, judicieux et commode, de traiter les systèmes surabondants.

Nous appliquons ci-après ces considérations — simplement pour montrer la qualité des résultats qu'on peut obtenir — à un problème très facile : un mur, d'épaisseur l, de propriétés thermiques $c\rho$ et λ, isolé sur la seconde face, reçoit, sur la face d'entrée, un flux de chaleur de densité φ, constante. La loi d'échauffement étant donnée par

$$\frac{\lambda}{l\varphi}\mathrm{T}=\frac{1}{3}-\frac{x}{l}+\frac{1}{2}\frac{x^2}{l^2}+\frac{\lambda t}{c\rho l^2}-\sum \mathrm{A}_k \cos k\pi\frac{x}{l}e^{-\frac{k\pi^2\lambda}{c\rho l^2}t},$$

la théorie de Fourier donne, pour les A_k, l'expression $2/k^2\pi^2$.

Essayons d'un développement limité à *trois* termes. On trouve, en écrivant que le développement vérifie, pour $t=0$, les valeurs-limites de T en $x=0$, $x=l/3$, $x=l$, pour A_1, A_2, A_3 respectivement, les valeurs 0,2037, 0,0833, 0,0463, au lieu de 0,2025, 0,0506, 0,0225. Les coefficients A_2 et A_3 reçoivent donc des valeurs *très* erronées.

Appliquons, au contraire, les moindres carrés aux écarts entre le développement à trois termes et la solution rigoureuse, en $t=0$, aux *sept* points d'abscisses respectives 0, $l/6$, $l/3$, $l/2$, $2l/3$, $5l/6$, l. Les calculs classiques donnent pour A_1, A_2, A_3, les valeurs, autrement *plus* satisfaisantes dans leur ensemble : 0,1969, 0,0589, 0,0341.

Il va de soi, d'ailleurs, qu'il serait *excessif* de se limiter à trois termes.

La qualité de la représentation se juge à la petitesse des valeurs absolues des *résidus* qui, ici, ne reçoivent que les valeurs bien *faibles* : 0,0442, 0,0089, 0,0202, 0,0164, 0,0177, 0,0467, 0,0062.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

ULTRASONS. — *Étude sur l'érosion produite par un rayonnement ultrasonore haute fréquence.* Note (*) de MM. **Maurice Degrois** et **Berdj Badilian**, présentée par M. Jean Lecomte.

On montre que l'érosion, produite par un rayonnement ultrasonore haute fréquence, n'a lieu qu'en cavitation de gaz, c'est-à-dire lorsqu'il y a effets chimiques et sonoluminescence. On précise que l'érosion semble être due à une corrosion, dont l'effet est amplifié par l'action des ultrasons. La corrosion locale, due aux substances chimiques formées par la cavitation de gaz, entraîne alors une altération du métal. L'arrachement mécanique des particules métalliques est engendré par les mouvements tourbillonnaires dans le liquide et par l'onde de choc créée par l'implosion des bulles de cavitation.

Introduction. — La cavitation de gaz dans un milieu liquide ultrasonné est la seule cause des effets chimiques et optiques; au contraire, la cavitation de vapeur ne produit aucun de ces effets ([1]). Par contre, on discute encore la nature de la cavitation produisant les effets mécaniques, et notamment le phénomène d'arrachement des particules métalliques, responsables de l'érosion.

Nous apportons ici le résultat d'expériences qui permettent de préciser certains aspects du problème.

Matériel et Méthode. — On utilise un générateur ultrasonore de fréquence 1 MHz, dont la puissance peut varier entre 0 et 60 W. La surface émettrice du transducteur de 12 cm² rayonne dans une cuve parallélipipédique de volume de 200 cm³.

Pendant l'expérience, la température du liquide est gardée constante. L'érosion produite par la cavitation est mesurée sur une feuille de clinquant d'aluminium de surface 6 cm² et d'une épaisseur de 3/100 de millimètre. La feuille de clinquant est maintenue verticale dans le liquide, parallèlement à la direction de propagation du rayonnement ultrasonore, et dans un plan médian de la cuve.

Dans le cas d'une forte érosion, le clinquant est piqué de nombreux trous de différentes surfaces, dont les plus grandes atteignent 1 mm². Le degré d'érosion est apprécié empiriquement par la valeur de la transparence à la lumière, au bout de 3 h d'irradiation dans des conditions expérimentales constantes.

Dans des travaux précédents [([2]), ([3])], pour des conditions expérimentales données : volume et nature du liquide, température et puissance ultrasonore, nous avions montré qu'on pouvait établir : *a.* à une température particulière T_p correspondant à une puissance ultrasonore P_p, une séparation très distincte entre la cavitation de gaz et la cavitation de vapeur; *b.* dans une plage de puissance ultrasonore comprise entre P_p et P_f, une relaxation des deux cavitations; *c.* au-delà de P_f, la relaxation cessait et l'on créait une cavitation de vapeur. L'étendue de la plage $P_f - P_p$

pouvait être d'une dizaine de watts, celle-ci dépendant en outre du volume et de la nature du liquide. C'est en fonction de ces résultats antérieurs qu'on a conduit les expériences suivantes.

Résultats. — I. Dans un premier type d'expériences :

1. On détermine les conditions expérimentales de manière que le liquide à la pression atmosphérique soit en cavitation de gaz, c'est-à-dire que pour un volume de 100 cm^3 d'eau, à une température de 50°C, on applique au liquide une énergie ultrasonore d'environ 30 W, légèrement inférieure à P_p. Le clinquant d'aluminium étant près de la tête ultrasonore, on constate qu'au bout de 3 h d'irradiation celui-ci est très érodé.

2. Pour les mêmes conditions expérimentales, on porte la puissance ultrasonore à 50 W, donc supérieure à P_f, de façon que le liquide soit toujours en cavitation de vapeur. Après 3 h d'irradiation, aucun indice d'érosion n'est visible. Ce résultat a été encore vérifié en produisant l'état de cavitation de vapeur par une légère dépression, en maintenant constantes la puissance ultrasonore et la température du liquide.

Première conclusion. — *L'érosion produite par un rayonnement ultrasonore de haute fréquence n'a été observée qu'en cavitation de gaz, c'est-à-dire lorsqu'on constate les effets chimiques et la luminescence.*

II. Dans un deuxième type d'expériences :

1. On dégaze le liquide et on le sature en anhydride carbonique qui, on le sait, inhibe les effets chimiques [4]. L'irradiation ultrasonore, à la pression atmosphérique, en présence de ce gaz ne produit aucune érosion après 3 h de traitement dans la cavitation de gaz. La même expérience, faite avec l'azote R, qui a les mêmes propriétés, donne un résultat analogue; par contre, en présence d'oxygène, on obtient une forte érosion, supérieure à celle qu'on observe en présence d'air.

2. Une irradiation ultrasonore, sous pression d'air ou d'oxygène, fait apparaître un maximum d'érosion vers 1-1,5 kg/cm^2. L'érosion est très réduite à 4 kg/cm^2. Parallèlement, la variation des effets chimiques, en fonction de la pression, passe également par un maximum à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique, et la valeur de ces effets est pratiquement nulle à 4 kg/cm^2.

3. L'ultrasonation, en présence de liquides à forte tension de vapeur (éther ou acétone), qui sont également des inhibiteurs des effets chimiques et de la luminescence [4], ne produit pas d'érosion.

Deuxième conclusion. — *La variation de l'érosion semble suivre la variation des effets chimiques.*

III. Dans un troisième type d'expériences :

1. On plonge le clinquant d'aluminium dans l'eau préalablement irradiée pendant 3 h, et qui a donc formé une faible quantité d'eau oxygénée et d'autres composants. Cette expérience étant réalisée sans le rayonnement ultrasonore, aucun signe de corrosion n'a été décelé sur le clinquant,

bien que les corps formés par l'irradiation ultrasonore restent dans la solution ([1]), comme nous avons également pu le vérifier par l'oxydation des sels d'iodure de potassium qu'on dissout dans cette eau traitée.

2. En partant d'une eau préalablement irradiée pendant 3 h en cavitation de gaz, on plonge le clinquant et l'on irradie cette eau dans les conditions précédentes produisant la cavitation de vapeur. Après 3 h de traitement, on constate que le clinquant est piqué de nombreux trous de faible diamètre. Il y a donc eu érosion; celle-ci est plus faible que dans un traitement en cavitation de gaz, néanmoins elle existe.

3. On ajoute 10 gouttes d'H_2O_2 à 20 % à 100 cm³ d'une eau n'ayant pas été traitée. L'irradiation de la solution en cavitation de vapeur, pendant 3 h, produit une érosion, tandis que le clinquant, placé dans la solution témoin, ne donne à cette concentration aucune corrosion.

Troisième conclusion. — *L'érosion semble donc être due à une corrosion dont l'effet est amplifié par l'action des ultrasons.*

Conclusion. — Il apparaît que l'érosion, produite par un rayonnement ultrasonore haute fréquence, est d'origine corrosive, c'est-à-dire d'origine chimique. C'est pour cette raison qu'on ne constate pas d'érosion dans l'état de cavitation de vapeur; cet état ne donne pas d'effets chimiques ni de luminescence. Puisqu'en présence de la cavitation de vapeur, l'introduction d'un corps chimique corrosif produit une érosion, la corrosion observée n'est pas d'origine électrique ni thermique. Seuls les effets chimiques et mécaniques peuvent expliquer l'érosion. On en conclut donc que les ultrasons agissent tout d'abord par une corrosion locale (due aux substances chimiques formées par la cavitation de gaz), ce qui entraîne une altération du métal à cet endroit; ensuite, par l'arrachement mécanique des particules métalliques, dû aux mouvements tourbillonnaires engendrés dans le liquide et à l'onde de choc créée par l'implosion des bulles de cavitation.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

([1]) M. Degrois et B. Badilian, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 231.
([2]) M. Degrois et B. Badilian, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 254.
([3]) M. Degrois et B. Badilian, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1213.
([4]) R. Prudhomme et P. Grabar, *J. Chim. Phys.*, t. 46, nos 7-8, 1949, p. 323-331.

(*Laboratoire de Physiologie acoustique, I. N. R. A., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE. — *De l'utilisation du faisceau issu d'un amplificateur à ondes lumineuses par émission induite de rayonnement (laser à rubis), comme source énergétique pour l'excitation des spectres d'émission des éléments*. Note (*) de Mme **Jeannine Debras-Guédon** et Mme **Nicole Liodec**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

En pointant le faisceau monochromatique (6 943 Å) de forte énergie issu d'un laser sur des cibles de diverses natures et compositions, avec une durée de contact de l'ordre de 100 μs, on a pu obtenir des spectres de raies très complets et atteindre des potentiels d'excitation de l'ordre de 18 eV, correspondants à des raies d'atome ionisé. On a également observé dans certains cas des spectres de bandes moléculaires.

Le fait que le laser permet d'obtenir des densités énergétiques locales très élevées peut laisser espérer en utilisant cette énergie pour l'excitation de spectres d'émission une application intéressante dans le domaine de l'analyse ponctuelle qui, jusqu'alors, relève surtout de la sonde électronique avec par ailleurs certaines limitations.

On a donc essayé, avec un spectrographe de bonnes dispersion et luminosité, d'enregistrer les spectres obtenus en concentrant sur une cible un rayon laser, sans autre système d'excitation. La durée du contact faisceau-cible est de l'ordre de 100 μs et le point d'impact a un diamètre d'environ 1/10 de millimètre. L'énergie ainsi fournie est de l'ordre de 100 J. La longueur d'onde du faisceau est 6 943 Å.

Après les premiers résultats négatifs, on a progressivement modifié les conditions opératoires pour trouver celles qui pourraient permettre un enregistrement de spectres corrects et exploitables : positions respectives du laser, de la cible et de la fente du spectrographe, choix des plaques ou films enregistreurs des spectres, addition de miroir sphérique pour obtenir une meilleure concentration de la lumière émise dans toutes les directions,

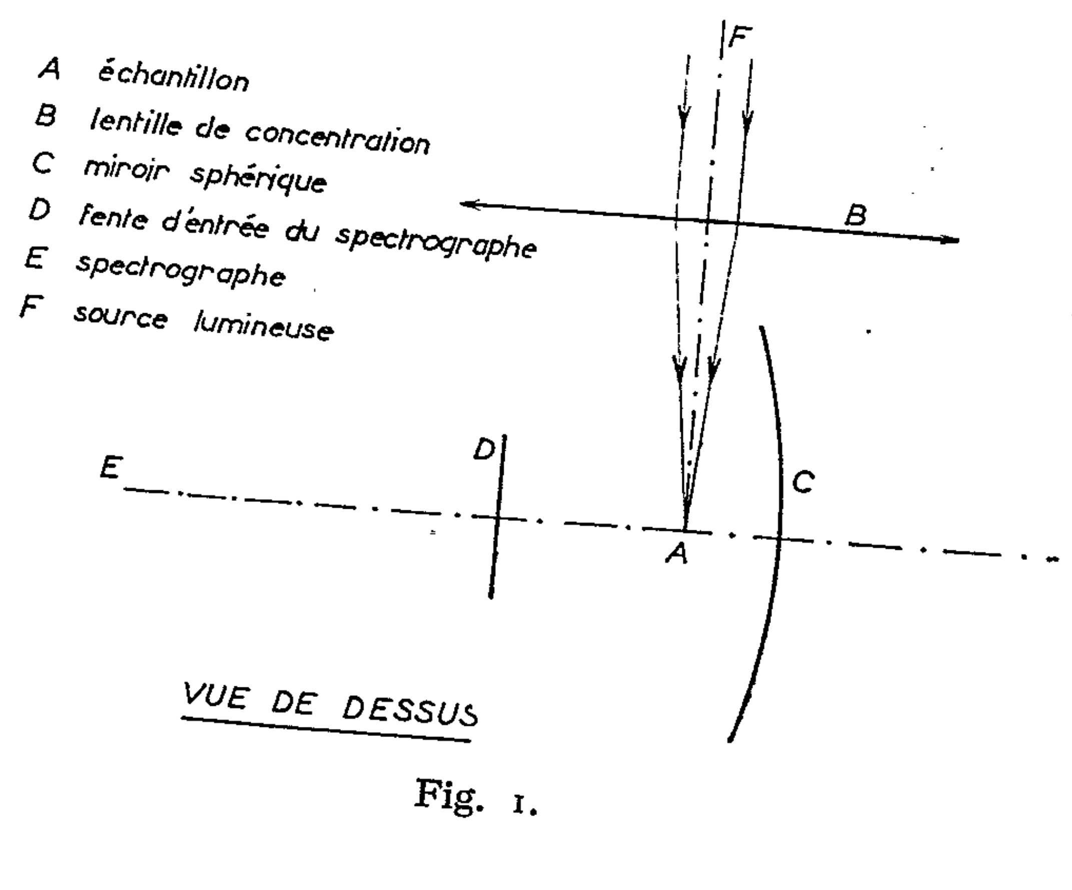


Fig. 1.

réalisation d'un dispositif pour obtenir le pointé le plus précis possible et l'éclairement maximal de la fente du spectrographe, etc.

Les spectres les plus fournis et les meilleurs au point de vue netteté ont été obtenus avec les conditions suivantes : le plan visé de la cible est placé dans un plan vertical passant par l'axe optique du spectrographe et

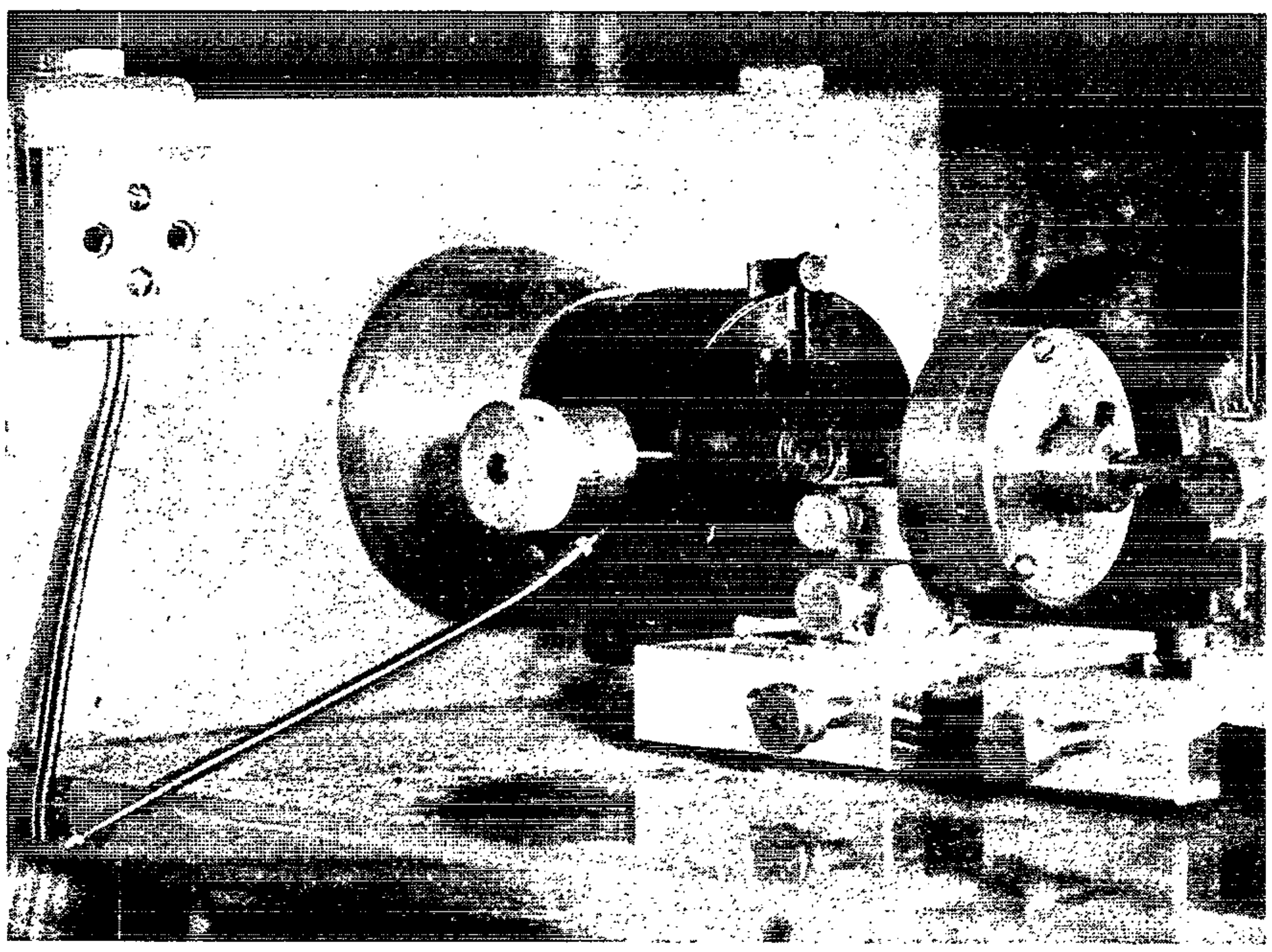


Fig. 2.

perpendiculaire à la fente horizontale de celui-ci, le plus près possible de cette fente; le faisceau laser est dirigé perpendiculairement au plan visé de la cible et concentré par une lentille en un point situé exactement à la hauteur de la fente; un miroir sphérique disposé perpendiculairement à l'axe optique du spectrographe est réglé de façon à ce que la mise au

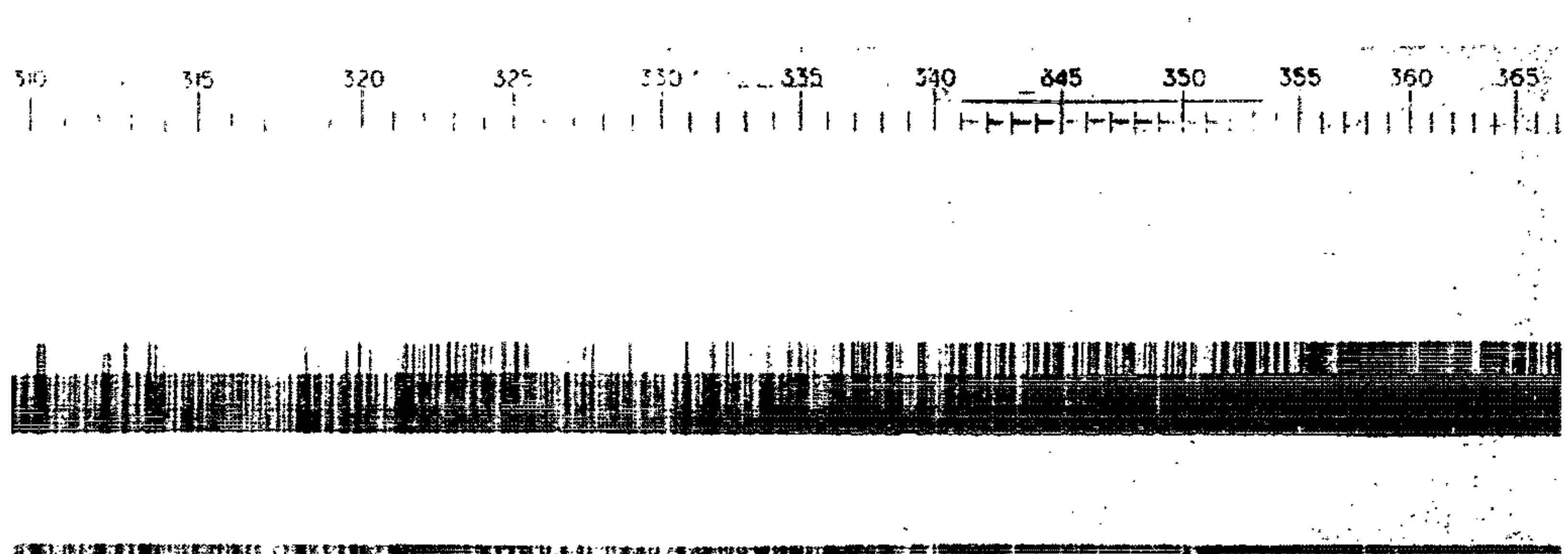


Fig. 3.

point de l'image réfléchie soit faite sur la fente d'entrée (schéma, *fig.* 1).

La figure 2 montre la réalisation du dispositif utilisé pour fixer la cible et le miroir.

On a travaillé sur des échantillons métalliques, sur des poudres tassées dans des cratères en matière plastique, sur des fils ou sur des plaquettes émaillées. Les spectres ont été enregistrés sur films rapides. Le tableau ci-contre donne les éléments excités, la nature sous laquelle ils ont été apportés, et les potentiels d'excitation atteints.

La figure 3 montre juxtaposés des spectres obtenus pour le même échantillon d'acier inoxydable avec le faisceau laser (temps de pose : 100 μs)

Élément.	Nature de la cible.	Longueur d'onde (Å).	Potentiel d'excitation (eV).
Aluminium	Alliage d'aluminium	3 057,15	7,66
Baryum	Sulfate	4 166,01	10,90
Calcium	Carbonate	5 021,15	16,09
Cérium	Oxyde	3 063,01	12,41
Chrome	Acier inoxydable	3 286,36	15,85
Cuivre	Laiton	4 586,95	7,80
	Acier inoxydable	3 247,54	3,82
	Alliage d'aluminium	3 247,54	3,82
Fer	Acier	3 466,50	4,44
	Acier inoxydable	3 451,60	18,29
Potassium	Nitrate	4 044,14	3,06
Lanthane	Oxyde	3 864,49	12,36
Magnésium	Alliage d'aluminium	2 798,06	16,50
Manganèse	Acier inoxydable	2 705,70	15,42
Molybdène	Acide molybdique	3 292,31	14,09
Sodium	Carbonate	5 889,95	2,11
Nickel	Acier inoxydable	3 005,81	14,09
Plomb	Métal	3 572,73	6,12
Silicium	Acier inoxydable	2 881,50	5,08
Samarium	Oxyde	3 306,37	9,84
Étain	Métal	3 262,33	4,87
Strontium	Carbonate	3 464,46	12,31
Titane	Oxyde	3 483,80	14,68
Vanadium	»	4 053,59	13,60
Tungstène	Tungstate de sodium	4 008,75	3,45
Yttrium	Oxyde	3 362	5,52
Zinc	Métal	3 345,02	7,78
Zirconium	Oxyde	3 914,34	12,63

Observations. — 1° Pour chaque élément il a seulement été mentionnée, parmi les raies dont on a constaté la présence dans le spectre émis, celle qui demande le plus haut potentiel pour son excitation.

2° Les éléments suivants : Ag, B, Be, Bi, C, Cd, Co, Hg, Li, P, Sb n'ont donné aucune raie au cours de ces premiers essais.

3° Dans certains spectres obtenus à partir du duralumin d'une part, de carbone d'autre part, on a observé l'apparition de bandes moléculaires dues respectivement à l'émission des molécules AlO et CN.

et avec l'arc alternatif (temps de pose : 6 s) à divers ampérages : 7,5, 15, 30 A.

La région de 3100 à 3 650 Å a été seule reproduite de façon à pouvoir donner une image nette et agrandie de ces spectres.

Conclusion. — L'utilisation du faisceau laser comme source d'émission spectrale semble digne d'intérêt étant donné le caractère extrêmement ponctuel de l'impact et le nombre de renseignements obtenus grâce à la lecture des spectres enregistrés. Ceux-ci par ailleurs ne sont pas masqués par la présence des bandes de cyanogène obtenues habituellement lors des excitations électriques avec électrodes de carbone, et ne sont pas additionnés de spectres émis par les impuretés présentes dans les électrodes. On atteint avec le faisceau laser le matériau à examiner sans aucune contamination et avec un impact minime, donc pratiquement sans destruction.

La présente étude a été faite dans les Laboratoires de la Société française de Céramique avec un laser à rubis du Laboratoire Central des Télécommunications et l'aide technique de MM. Pauthier et Frichot de ce même laboratoire.

(*) Séance du 23 septembre 1963.

(*Laboratoire de la Société française de Céramique, 23, rue de Cronstadt, Paris, 15e et Laboratoire Central des Télécommunications, 46, avenue de Breteuil, Paris, 15e.*)

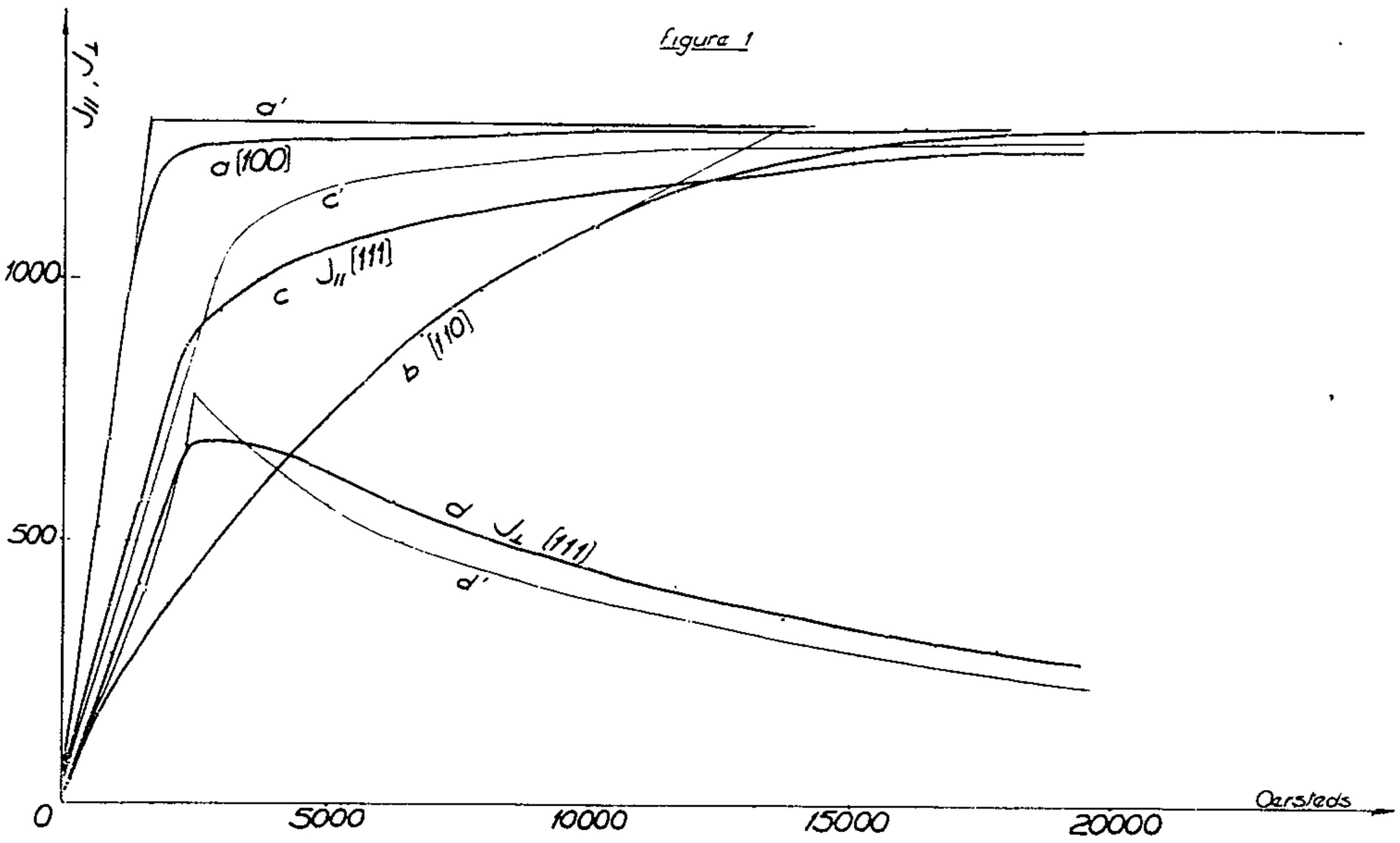
MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques d'un monocristal d'alliage* Fe-Ni *ordonné sous champ magnétique par irradiation aux neutrons.* Note (*) de MM. **Jean Laugier, Jean Paulevé** et **René Pauthenet**, présentée par M. Louis Néel.

L'alliage Fe-Ni monocristallin ordonné sous champ magnétique, bien que formé de cristallites quadratiques orientés selon les trois axes quaternaires, se comporte au point de vue magnétique comme une substance uniaxe dont les propriétés s'interprètent selon un mécanisme développé par L. Néel.

L'existence d'une transformation ordre-désordre dans l'alliage fer-nickel à 50 % a été mise en évidence par l'irradiation aux neutrons d'un polycristal [1]; sa température critique est de 320°C; elle entraîne l'apparition d'une grande anisotropie magnétique. Afin de préciser les propriétés physiques de cette transformation, nous avons irradié dans la pile piscine *Mélusine*, un monocristal de Fe-Ni à 50 %, en forme de disque de 9,3 mm de diamètre et 1,1 mm d'épaisseur, découpé dans le plan (011). L'échantillon a été porté à une température de 295°C, dans un champ magnétique uniforme de 2 500 Oe dirigé suivant [100]; il a été soumis à une irradiation de $1,5.10^{20}$ neutrons/cm², dont $2,1.10^{19}$ neutrons rapides d'énergie supérieure à 1 MeV. L'étude aux rayons X sur l'échantillon après irradiation confirme l'établissement d'une structure ordonnée du type Au Cu, sans déformation quadratique appréciable (inférieure à 5.10^{-4}); elle indique que l'échantillon est constitué de cristallites quadratiques dont les axes quaternaires sont dirigés suivant l'une ou l'autre des trois directions [100], [010] et [001]. Si l'on désigne par p et S_p la proportion en volume et le paramètre d'ordre à longue distance des cristallites ayant leur axe quadratique suivant [100], par q et S_q les mêmes grandeurs relatives aux cristallites ayant leur axe quadratique suivant [010] ou [001], qui doivent être équivalentes, l'étude des raies de surstructure permet d'évaluer $S_p\sqrt{p} = 0,32 \pm 0,01$, $S_q\sqrt{q} = 0,21 \pm 0,05$ et de déterminer la dimension moyenne L des cristallites ordonnés, de l'ordre de 300 Å.

Nous avons mesuré, à 293°K et dans des champs H_e jusqu'à 30 000 Oe, les composantes de l'aimantation, $J_\parallel$ et $J_\perp$, respectivement parallèle et perpendiculaire au champ, pour des orientations successives de celui-ci suivant les directions [100], [110] et [111]. Pour H_e dirigé suivant [100], $J_\perp$ est nul, $J_\parallel$ commence par croître linéairement avec le champ (courbe *a*, *fig.* 1), jusqu'à 1600 Oe, avec une susceptibilité qui est trouvée égale à l'inverse du coefficient de champ démagnétisant du disque; pour des champs supérieurs, la saturation est atteinte; l'intensité d'aimantation à saturation est égale à 1300 u. é. m. C. G. S.; elle diffère peu de celle mesurée sur un échantillon non irradié. Pour H_e suivant [110], la substance s'aimante très difficilement (courbe *b*, *fig.* 2); à la précision des expériences,

$J_\perp$ est nul; $J_\parallel$ croît avec une courbure continue sur l'axe du champ, jusqu'à une valeur de celui-ci de l'ordre de 17 000 Oe. L'énergie d'anisotropie mise en jeu pour faire passer l'aimantation de [100] à [110] est égale à $6,7.10^6$ ergs/cm³. Pour H_e parallèle à [111] (courbes *c* et *d*, *fig.* 1), $J_\parallel$ et $J_\perp$ commencent par croître à peu près linéairement avec le champ, jusqu'à une valeur de celui-ci de l'ordre de 2 500 Oe; pour des champs supérieurs, $J_\parallel$ continue à croître suivant une loi d'approche à la saturation alors que $J_\perp$ décroît pour tendre vers zéro. Ces résultats présentent une grande analogie avec ceux déjà observés sur le cobalt hexagonal



monocristallin [2]; ils nous montrent que le cristal Fe-Ni ordonné présente les caractères d'une substance uniaxe, avec une direction de facile aimantation suivant [100] et une direction de difficile aimantation suivant [110] et qu'il s'aimante suivant un mécanisme de phases de domaines magnétiques [3]. Si, comme pour une substance uniaxe homogène, on représente l'énergie d'anisotropie par l'expression $K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta$, en désignant par θ l'angle entre l'aimantation et [100], l'analyse de la courbe ($J_\parallel$, H_e) suivant [110] montre que les constantes K_1 et K_2 sont du même ordre de grandeur et respectivement égales à $3,2.10^6$ et $2,3.10^6$ ergs/cm³.

Mais ainsi que l'a montré L. Néel [4], il y a des différences fondamentales entre le caractère uniaxe de cette substance et celui d'une substance homogène; les aimantations des différents cristallites orientés à 90° les uns des autres, tendent à s'orienter parallèlement entre elles sous l'effet des couplages d'échange et des champs de dispersion internes; les propriétés uniaxes sont relatives à l'aimantation macroscopique moyenne J; elles sont définies par une densité d'énergie magnétocristalline :

$$W_c = \sin^2\theta\,(pP - qQ) - \frac{64}{\pi^6}\cdot\frac{D}{C},$$

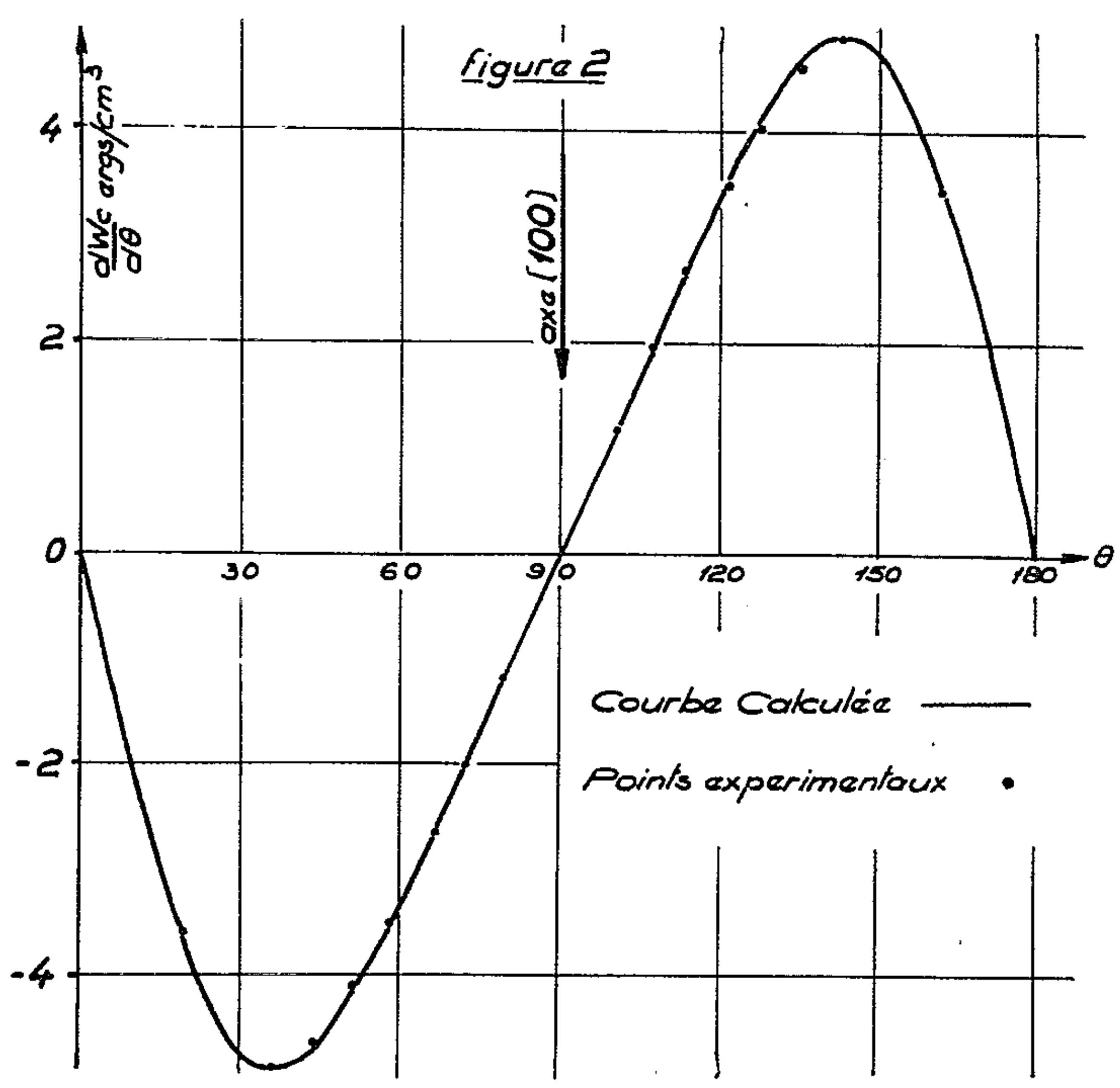
avec

$$D = \sin^2\theta\cos^2\theta\,[p(1-p)\,P^2 + q(1-q)\,Q^2 + 2pqPQ] + \frac{\sin^4\theta}{2}qQ^2$$

et

$$C = \pi^2\frac{NJ_S^2 a_0^2}{32L^2} + \pi\frac{J_S^2}{12}\frac{H_T J_S}{16},$$

dans lesquelles P et Q sont les constantes d'anisotropie relatives à l'aimantation spontanée dans les cristallites dont les axes quaternaires sont dirigés respectivement suivant [100] d'une part et [010] ou [001] d'autre part; N est le coefficient de champ moléculaire, a_0 la distance entre atomes



proches voisins et H_T la projection du champ appliqué sur l'aimantation moyenne; celle-ci est liée à l'aimantation spontanée par

$$J = J_S\left(1 - \frac{\overline{\varphi^2}}{2}\right), \quad \text{avec} \quad \overline{\varphi^2} = \frac{8}{\pi^6}\frac{D}{C^2}.$$

En écrivant les équations d'équilibre de l'aimantation dans le champ extérieur, pour quatre valeurs différentes de celui-ci, on peut déterminer par approximations successives, les valeurs $L/a_0 = 50$; $p = 0,6$; $q = 0,2$; $P = 13,7.10^6$ ergs/cm³; $Q = 10,3.10^6$ ergs/cm³ qui rendent compte des résultats expérimentaux de manière satisfaisante (*fig.* 1).

L'étude de l'anisotropie magnétique à la balance de torsion dans un champ de 10 000 Oe, donne des résultats comparables. La variation expérimentale du couple en fonction de θ peut être représentée de manière

satisfaisante par la courbe $(dW_c/d\theta, \theta)$ (*fig.* 2) avec W_c déduit de la théorie de L. Néel, en adoptant les valeurs $L/a_0 = 50$; $p = 0,6$; $q = 0,2$; $P = 11,6.10^6$ ergs/cm³; $Q = 10.10^6$ ergs/cm³. L'accord entre les deux groupes de valeurs est satisfaisant.

En l'absence de champ extérieur, le cristal n'est pas aimanté; on peut concevoir qu'il est formé, comme dans une substance homogène, de deux phases de domaines magnétiques, en égale proportion, dont les aimantations moyennes J sont antiparallèles et suivant [100]. Lorsque le champ magnétique extérieur fait un certain angle avec [100], dirigé par exemple suivant [111], les conditions d'équilibre entre phases de domaines montrent que les variations d'aimantation sont principalement dues aux déplacements de parois entre domaines. A partir d'un certain champ, de l'ordre de 2 500 Oe, dans le cas de notre expérience, il n'y a plus qu'un seul type de domaine et la variation d'aimantation est due aux rotations. Suivant ces principes, nous avons calculé les variations $(J_{\parallel}, H_e)$ et $(J_{\perp}, H_e)$ (courbes *c'* et *d'*, *fig.* 1) en prenant pour énergie d'anisotropie l'expression W_c avec le premier groupe de valeur des paramètres; sans être parfait, l'accord est satisfaisant.

De l'ensemble de ces résultats, on remarque que si a_0 est de l'ordre de 3 Å, L est égal à 150 Å, c'est-à-dire d'un ordre de grandeur acceptable avec la valeur déterminée par les rayons X. L'angle entre l'aimantation spontanée et l'aimantation moyenne est toujours faible; le calcul montre que le terme $\overline{\varphi^2}/2$ est, en général, inférieur à 0,04. Le rapport P/Q est de l'ordre de 1,2 alors que p/q est égal à 3. Les valeurs calculées des degrés d'ordre sont respectivement $S_p = 0,45$ et $S_q = 0,41$.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) J. PAULEVÉ, D. DAUTREPPE, J. LAUGIER et L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 841.
(2) Y. BARNIER, R. PAUTHENET et G. RIMET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3024.
(3) L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 431.
(4) L. NÉEL, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2917.

(*Centre d'Études nucléaires
et Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal de Grenoble.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Spectrographe autodyne à diode tunnel fonctionnant à basse température.* Note (*) de MM. **Michel Sauzade** et **S. K. Kan**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Les diodes à effet « tunnel » utilisées dans les oscillateurs du type autodyne présentent de nombreux avantages par rapport aux lampes ou aux transistors; parmi ceux-ci on peut citer :

— un faible encombrement permettant d'incorporer directement l'élément actif au circuit oscillant sans câble de liaison ;

— un circuit de polarisation extrêmement simple ;

— un bruit faible ;

— la possibilité de fonctionner à très basse température.

Nous avons réalisé un oscillateur autodyne à diode « tunnel » et l'avons utilisé pour la détection de la résonance paramagnétique électronique à la température ordinaire et à la température de l'azote liquide.

2. L'oscillateur est constitué par un circuit passif LC (*fig.* 1, partie A) auquel est incorporée une diode tunnel au germanium (philco T 1925) polarisée correctement dans la partie linéaire de sa caractéristique grâce aux résistances R_1 et R_2. Pour adapter la résistance négative de la diode tunnel à la résistance du circuit oscillant, cette dernière est introduite au moyen d'une prise intermédiaire sur la bobine d'induction qui joue ainsi le rôle d'autotransformateur. Dans notre cas d'application, la fréquence d'oscillation est de 30 MHz, la tension aux bornes du circuit oscillant est de 300 mV.

La détection de l'onde modulée en amplitude par le signal de résonance est faite directement aux bornes du circuit par deux diodes tunnel du type « backward » (G. E. BD 7). On réalise ainsi un ensemble de faible encombrement (*fig.* 2) qui permet d'obtenir directement le signal de résonance.

Cet ensemble « haute fréquence » plongé dans l'azote liquide fonctionne tout aussi correctement qu'à la température ordinaire.

Pour améliorer la sensibilité du spectrographe, nous lui avons adjoint un ensemble amplificateur détecteur synchrone entièrement équipé en transistors. La détection synchrone est obtenue facilement en modulant à 1000 Hz le champ magnétique directeur et en détectant le signal en phase avec cette modulation à la sortie de l'amplificateur basse fréquence (*fig.* 1, partie B). Le schéma complet de l'appareil est représenté sur la figure 1.

3. Nous avons déterminé la sensibilité du spectrographe ainsi réalisé en utilisant la résonance du diphényl-picryl-hydrazil, les photographies 3 et 4 représentent la dérivée du signal d'absorption à la température ordinaire, ou lorsque l'ensemble haute fréquence et échantillon est plongé dans l'azote liquide.

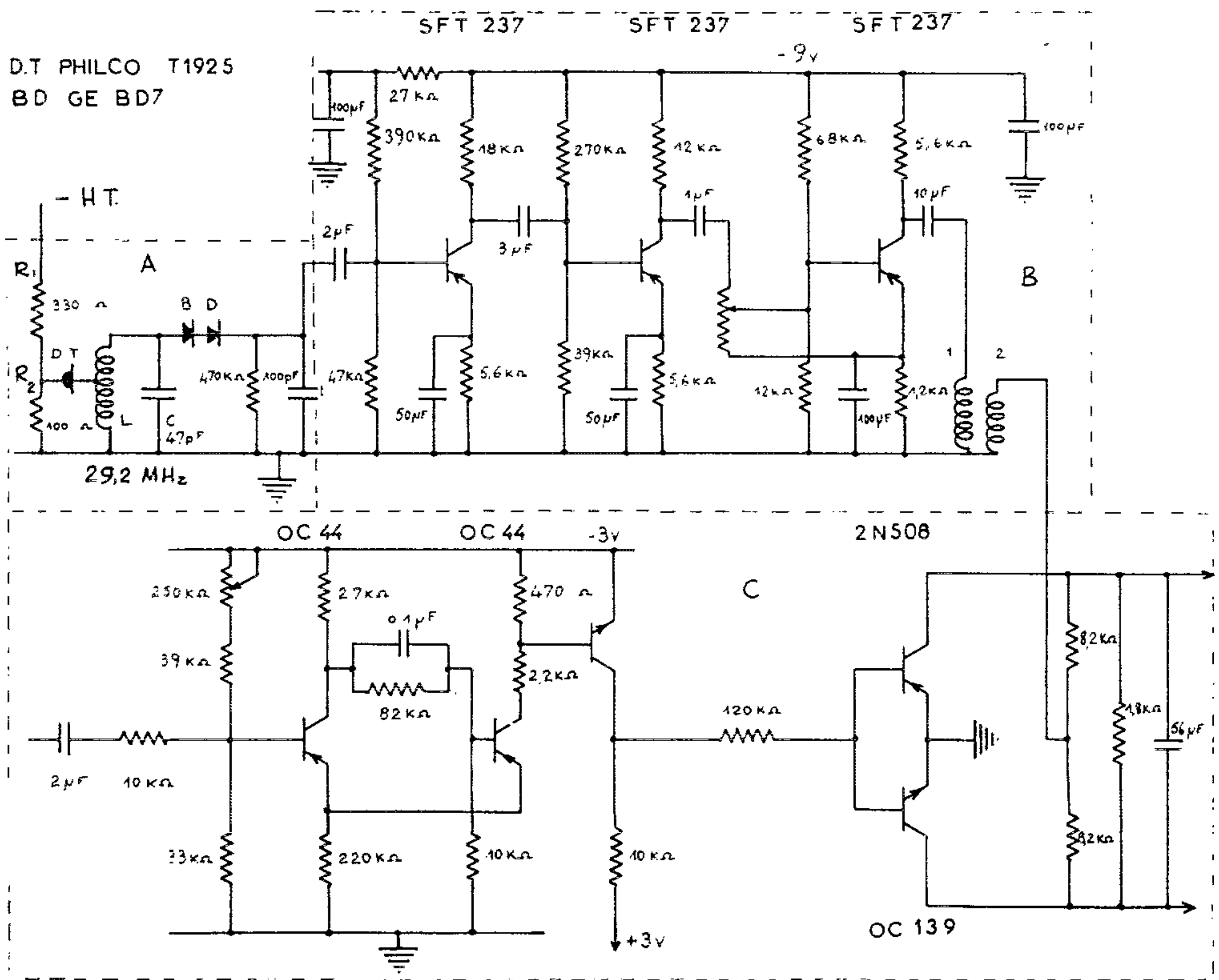

D.T PHILCO T1925
BD GE BD7
SFT 237
SFT 237
SFT 237
-9v
27 kΩ
100μF
390kΩ
18kΩ
270kΩ
12kΩ
68kΩ
5,6kΩ
100μF
- HT
R1
A
2μF
3μF
1μF
10μF
B
330 Ω
B D
D T
R2
L
C
47pF
100 Ω
470kΩ
100pF
47kΩ
5,6kΩ
50μF
39kΩ
50μF
5,6kΩ
12kΩ
100μF
1,2kΩ
1
2
29,2 MHz
OC 44
OC 44
-3v
2N508
250kΩ
2,7kΩ
470 Ω
C
0,1μF
39 kΩ
82kΩ
2,2kΩ
8,2kΩ
120kΩ
1,8kΩ
56μF
2μF
10kΩ
33kΩ
220kΩ
10kΩ
10 kΩ
8,2kΩ
+3v
OC 139

Fig. 1.

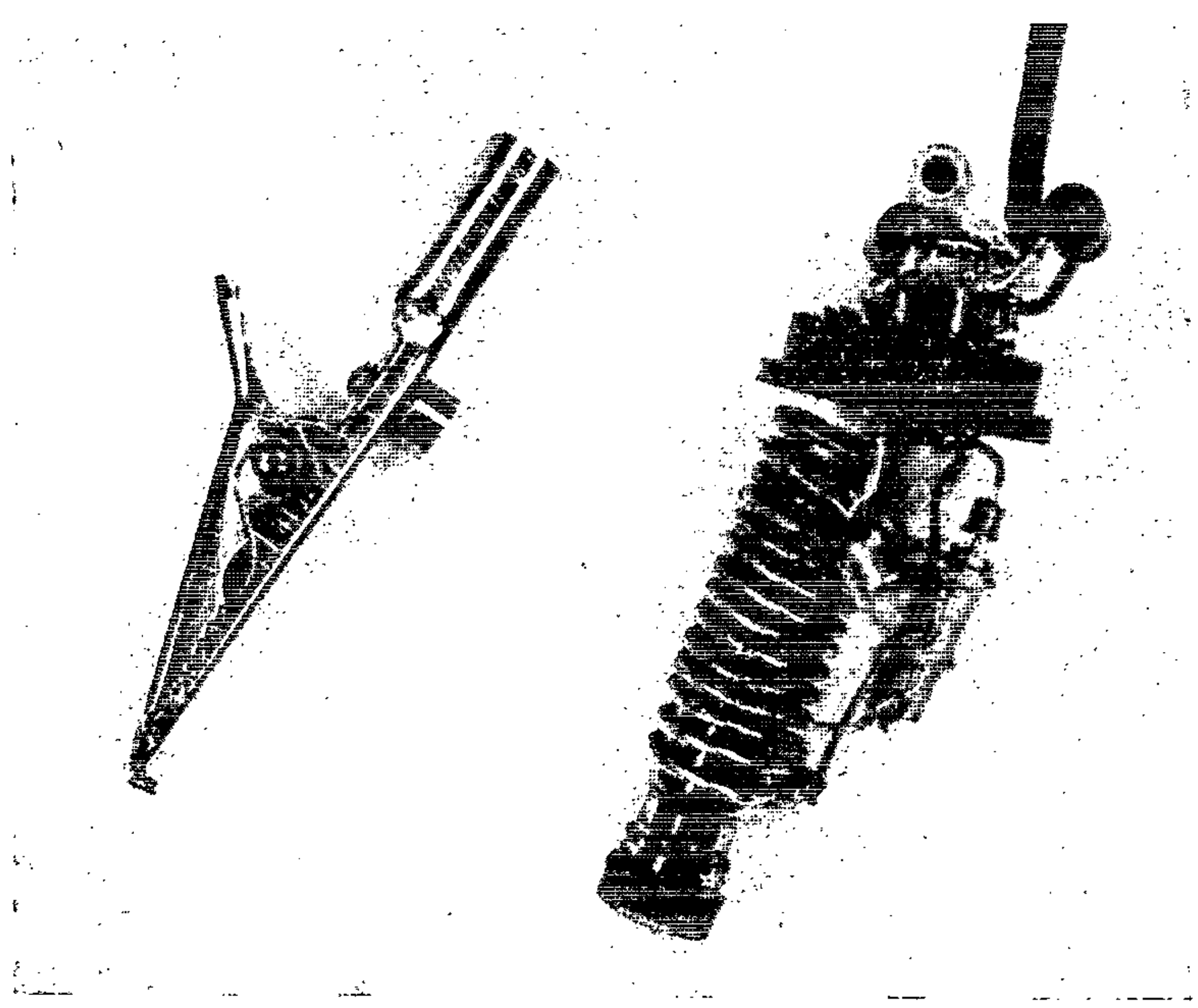


Fig. 2.

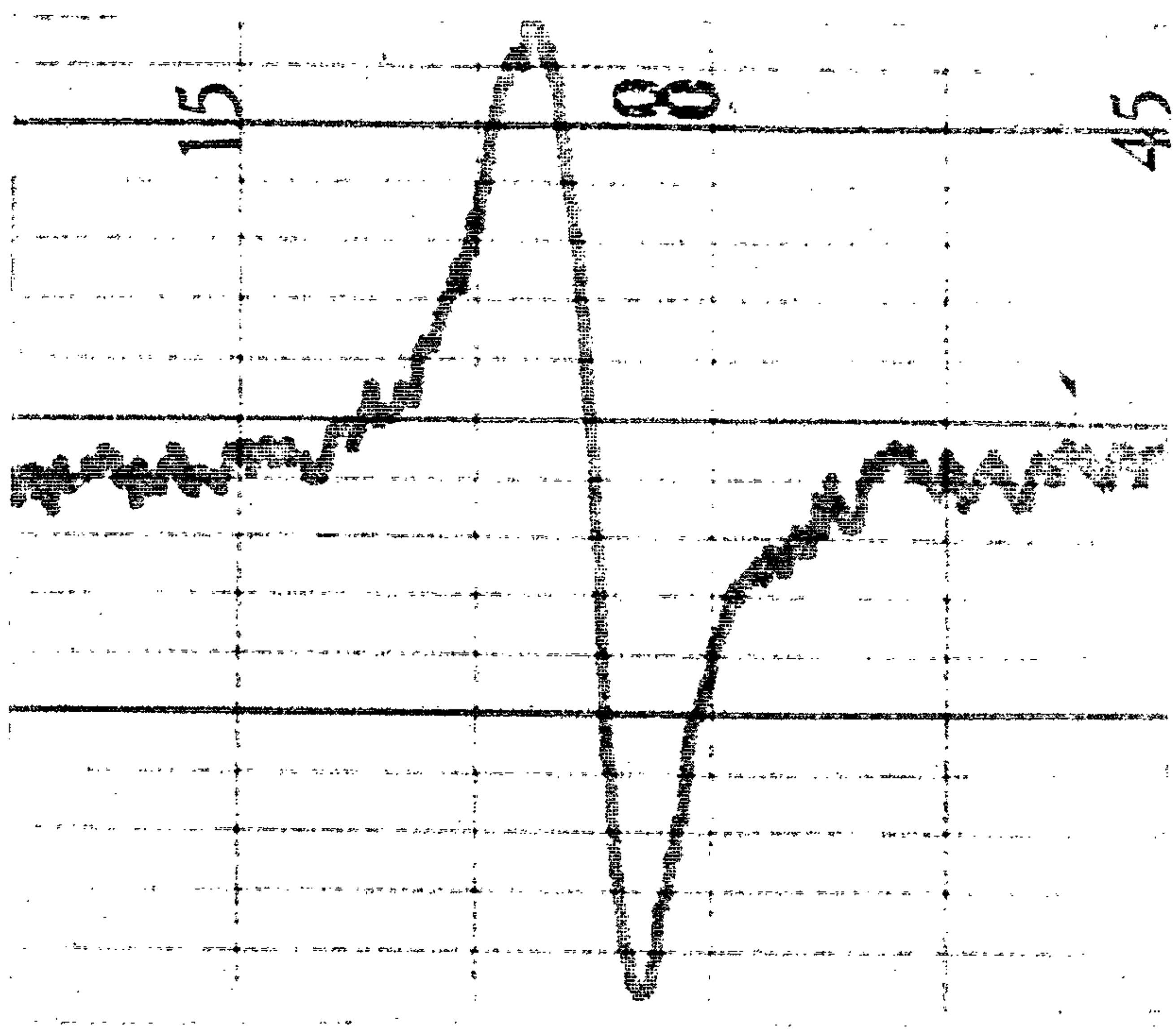


Fig. 3.

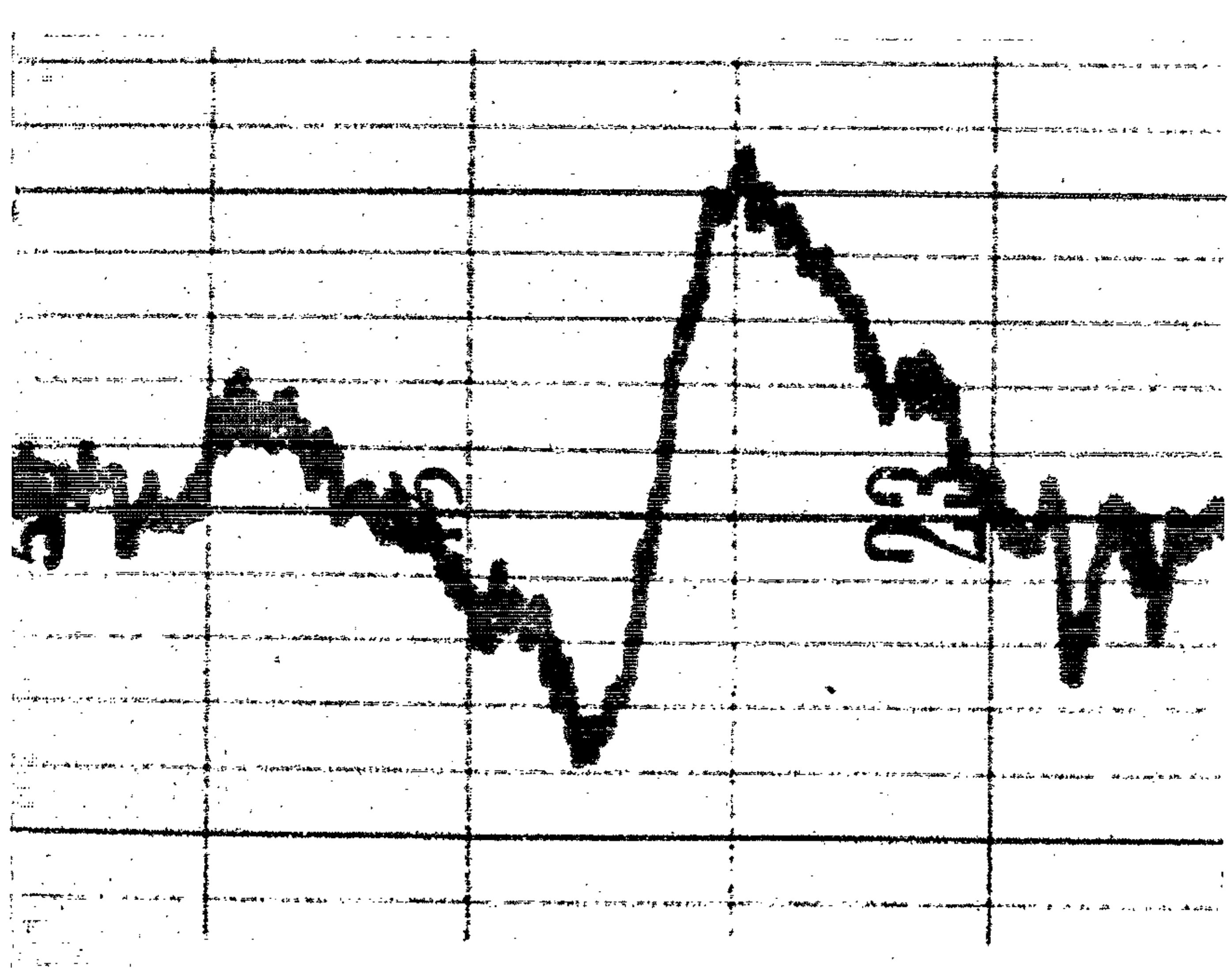


Fig. 4.

A la température ordinaire l'échantillon utilisé contient $1,5.10^{19}$ centres paramagnétiques, à la température de l'azote liquide l'échantillon en contient $1,8.10^{18}$.

Actuellement, la sensibilité de l'appareillage est limitée par le bruit du premier étage de l'amplificateur basse fréquence à transistors, nous espérons l'améliorer notablement en utilisant soit des transistors à effet de champ, soit des transistors planar à faible bruit. L'appareil est suffisamment sensible pour être utilisé en résonance paramagnétique nucléaire, l'ensemble haute fréquence peut être directement plongé dans des inductions magnétiques d'une quinzaine de milliers de Gauss sans que ses qualités en soient altérées.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise*.)

LUMINESCENCE. — *Postluminescence de mélanges d'azote et de produits carbonés en présence d'halogènes.* Note (*) de MM. **Jean d'Incan**, **Jacques Marchand**, **René Stringat** et **Joseph Janin**, transmise par M. Georges Déjardin.

Lorsqu'on fait agir des impulsions d'ondes centimétriques (3,2 cm) sur de l'azote raréfié contenant des traces de produits carbonés, une faible luminescence jaune et diffuse apparaît dans tout le récipient de verre, tandis que la décharge proprement dite, de teinte violacée, est localisée près de la paroi à l'extrémité du guide d'ondes. La suppression de l'excitation entraîne la disparition de la lumière violacée, mais la luminescence jaune subsiste avec une intensité régulièrement décroissante (*fig.* 1, courbe 1) et peut être observée pendant plusieurs secondes.

Si les produits carbonés renferment un halogène (cas de $C\,Cl_4$), ou si l'on introduit du chlore, du brome ou de l'iode dans un mélange d'azote et de benzène, la postluminescence est en général plus intense et son évolution peut être profondément modifiée. Dès l'interruption du champ de haute fréquence, l'intensité commence par décroître, puis elle augmente, passe par un *maximum* et, après une nouvelle diminution, finit par s'annuler pratiquement en quelques secondes. Pour observer le phénomène, qui avait été déjà constaté par l'un de nous dans certains cas particuliers [1], il est nécessaire de nettoyer et de dégazer très soigneusement l'ampoule, constituée par un ballon de pyrex de 1 000 cm^3.

Les variations d'intensité de la totalité de la postluminescence à l'intérieur du ballon ont été enregistrées à l'aide d'un photomultiplicateur (R. C. A., type 1 P 21) relié à un oscilloscope. Une étude spectrale analogue, portant également sur l'émission globale du mélange remplissant l'ampoule, a été effectuée en intercalant un monochromateur entre celle-ci et le récepteur précédent. Quant à la distribution, variable d'un instant à l'autre, de la postluminescence dans l'atmosphère du ballon, elle a fait l'objet d'un examen cinématographique à 64 images par seconde.

Dans le cas des mélanges d'azote et de tétrachlorure de carbone, le maximum n'existe que pour des concentrations de 0,2 à 1 %, la pression totale étant de l'ordre de quelques millimètres de mercure (le phénomène est particulièrement net entre 3 et 4 mm). L'intervalle de temps entre la cessation de l'excitation et le maximum varie de 0,1 à 1 s. Il est d'autant plus court que la pression est plus élevée et que le champ excitateur était plus intense. Avec les mélanges d'azote, de benzène et de chlore, les conditions optimales d'observation du maximum corres-

pondent à une addition de benzène dans une proportion toujours très faible (10^{-4} à 10^{-3}), à une concentration en chlore de quelques millièmes et à une pression totale voisine de 3 mm de mercure (*fig.* 1, courbe 2). La présence du brome ou de l'iode donne lieu à l'apparition d'un maximum dans des conditions analogues.

Tous les mélanges étudiés d'azote et de produits carbonés, qu'ils contiennent ou non un halogène, ont un spectre de postluminescence constitué par les systèmes violet et rouge de CN. Le système violet est très développé et comprend les bandes dégradées vers le rouge (« tail bands ») qui apparaissent facilement avec l'azote actif. Dans le système rouge, tel qu'il a été observé, on trouve, en plus des bandes provenant

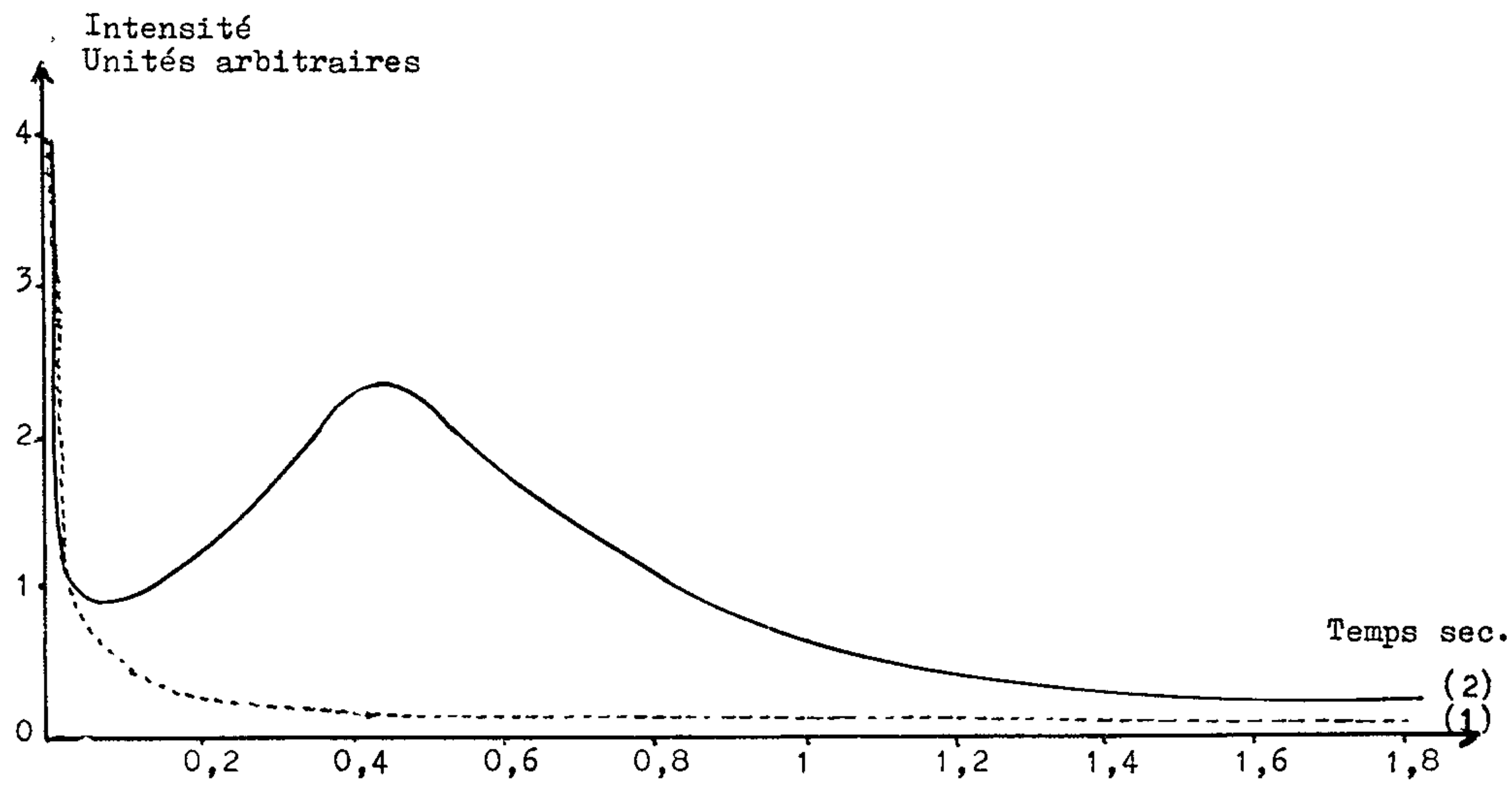


Fig. 1.

des bas niveaux de vibration de l'état supérieur, celles qui, issues des niveaux $v = 14$ à $v = 19$, ont été identifiées par Douglas et Routly [2].

Si l'on considère séparément chacune des bandes du spectre de postluminescence, on observe un maximum d'intensité qui se manifeste au même instant qu'en lumière totale, avec la même amplitude relative. On peut en conclure que le maximum d'intensité de la postluminescence de longue durée est lié à une « réexcitation » de l'ensemble du spectre de CN, une réserve étant faite pour les bandes qui correspondent à des nombres quantiques de vibration élevés et qui sont trop faibles pour être décelées au moyen du monochromateur.

L'examen du film cinématographique permet de constater que, lorsque l'excitation cesse, la postluminescence, dont l'intensité globale diminue rapidement, commence par se concentrer au milieu de l'ampoule, et qu'elle se renforce ensuite momentanément en se propageant vers la paroi. Cette évolution dans l'espace et dans le temps peut être suivie

en analysant convenablement le film à l'aide d'un microphotomètre enregistreur. On fait défiler devant la fente de cet instrument les images de la portion du ballon voisine d'un diamètre, de telle sorte que, la fente étant perpendiculaire au diamètre considéré, on obtienne un signal caractérisant l'intensité lumineuse instantanée en chaque point de ce dernier. On trouve ainsi que l'intensité demeure maximale au centre de l'ampoule et que, si l'on s'en écarte le long d'un diamètre, elle passe par un maximum à des instants différents (*fig.* 2).

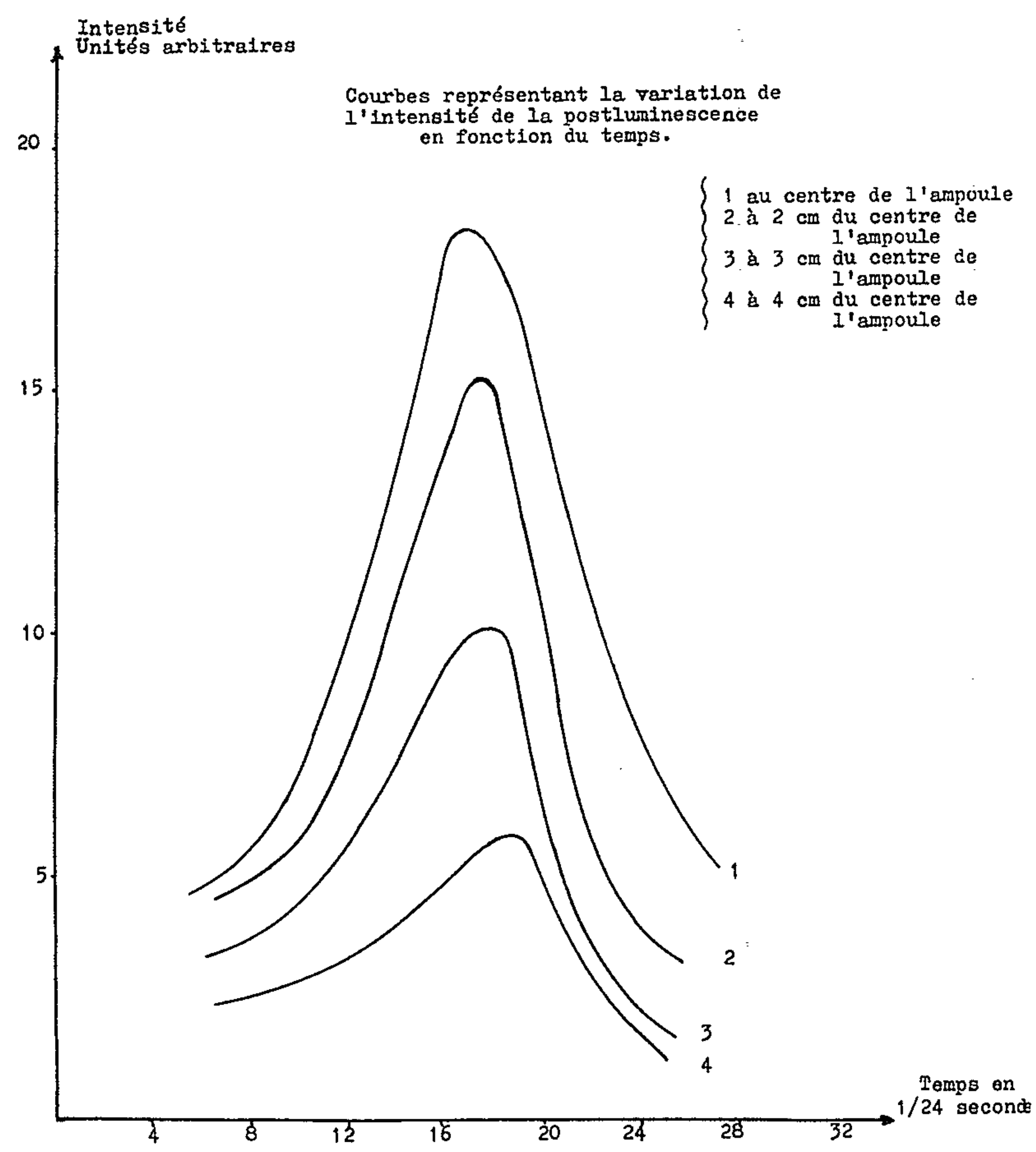


Fig. 2.

Les faits observés peuvent être interprétés en supposant qu'il existe, au moment où l'action du champ est supprimée, des électrons fixés sur la paroi et, au sein du gaz, des molécules ionisées N_2^+ et des ions halogènes X^-. La distribution volumique positive qui en résulte aurait alors pour effet d'accélérer les ions X^- vers le centre du ballon. La neutralisation des ions N_2^+ et X^- avec dissociation de la molécule d'azote formée fournirait, soit deux atomes $N(^4S)$, soit un atome $N(^4S)$ et un atome $N(^2D)$. Dans ce dernier cas, il faudrait admettre la présence d'ions N_2^+ portés

à l'un des premiers niveaux de vibration. Les atomes d'azote ainsi produits se répandraient à l'intérieur de l'ampoule et, par choc avec les molécules carbonées, donneraient naissance aux radicaux CN excités dont l'émission constitue la postluminescence observée.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) R. STRINGAT, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Lyon, 1961.

(2) A. E. DOUGLAS et P. M. ROUTLY, *Ast. J.*, suppl. 9, n° 1, 1955, p. 295.

(*Laboratoire de Spectroscopie et Luminescence de l'Université de Lyon.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Variation des fréquences Raman en fonction de la direction du vecteur d'onde élastique.* Note (*) de M. **Yves Le Corre**, présentée par M. Jean Laval.

Mathieu et Couture [(1), (2)], puis Tramer (3) ont observé l'existence de raies surnuméraires dans le spectre Raman et, dans les cristaux non cubiques, une variation des fréquences avec la direction du vecteur d'onde élastique.

Poulet (4) a montré que ces propriétés étaient dues au champ électrique accompagnant les ondes élastiques ; il a supposé que la direction de la polarisation électrique **P** était fixe et montré que le carré de la fréquence varie en fonction de l'angle θ de la polarisation et du vecteur d'onde élastique, suivant la loi

$$\omega_\theta^2 = \omega_{\frac{\pi}{2}}^2 + a \cos^2\theta.$$

Nous allons obtenir une relation plus générale en négligeant : I. La dispersion due à la structure atomique ; II. L'inertie des électrons périphériques devant celle des ions, c'est-à-dire que nous considérerons des longueurs d'onde lumineuses beaucoup plus grandes que les distances interatomiques (dans la pratique, elles leur sont 1000 fois supérieures) mais beaucoup plus petites que les longueurs d'onde d'absorption infrarouge mesurées dans le vide (en pratique le rapport est 10^{-2}).

Le cristal comportera donc g sous-réseaux d'ions i de charges q_i et de masse m_i ($i, j = 1, 2, \ldots, g$) liés par les tenseurs de rappel élastiques $C_{ij\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$). Appelons $\mathbf{r}_{i\alpha}$ le déplacement du réseau i, $\mathbf{D}_\alpha$ le vecteur déplacement électrique, $\mathbf{E}_\alpha$ le vecteur champ électrique, $a_{\alpha\beta}$ la permittivité diélectrique électronique, k_α le vecteur d'onde et c la vitesse de la lumière. On écrit indépendamment du modèle de forces atomiques choisi :

$$m_i\omega^2\mathbf{r}_i = \sum \mathbf{C}_{ij}\,\mathbf{r}_j - q_i\mathbf{E} \qquad \text{(inertie)}, \tag{1}$$

$$\mathbf{D} = \sum q_j\,\mathbf{r}_j + \mathbf{a}.\mathbf{E} \qquad \text{(polarisation)}, \tag{2}$$

$$\mathbf{D} = -\frac{c^2}{\omega^2}\mathbf{k}\times(\mathbf{k}\times\mathbf{E}) \qquad \text{(Maxwell)}. \tag{3}$$

D'où les équations en $\mathbf{r}_j$:

$$m_i\omega^2\,\mathbf{r}_i = \sum_j [\mathbf{C}_{ij} + q_i q_j(\mathbf{a}-\mathbf{K})^{-1}]\mathbf{r}_j, \tag{4}$$

avec

$$\mathbf{K} = -\frac{c^2}{\omega^2}\mathbf{k}\times(\mathbf{k}\times.) = -\frac{c^2}{\omega^2}\begin{pmatrix} k_1^2-k^2 & k_1k_2 & k_1k_3 \\ k_1k_2 & k_2^2-k^2 & k_2k_3 \\ k_1k_3 & k_2k_3 & k_3^2-k^2 \end{pmatrix}. \tag{5}$$

D'après l'hypothèse II, c^2k^2/ω^2 est très grand devant a ; c'est-à-dire que les termes de $\mathbf{K}$ peuvent être considérés comme infiniment grands. Mais le déterminant de $\mathbf{K}$ étant nul, la matrice inverse de $\mathbf{a}-\mathbf{K}$ tend vers une limite

$$(6)\qquad \lim(\mathbf{a}-\mathbf{K})^{-1}=\begin{pmatrix} k_1^2 & k_1k_2 & k_1k_3 \\ k_1k_2 & k_2^2 & k_2k_3 \\ k_1k_3 & k_2k_3 & k_3^2 \end{pmatrix}\left(\sum a_{\alpha\beta}k_\alpha k_\beta\right)^{-1}.$$

C'est-à-dire que les carrés des pulsations Raman ω^{Rn} observées pour un vecteur d'onde élastique de cosinus directeurs $n_1n_2n_3$ sont des valeurs propres de la matrice $\mathcal{F}$ constituée par les sous-matrices $(m_i m_j)^{-1/2}\,C'_{ij}$:

$$(7)\qquad \mathcal{F}=\begin{pmatrix} m_1^{-1}\mathbf{C}'_{11} & \ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots \\ \ldots\ldots & (m_i m_j)^{-\frac{1}{2}}\mathbf{C}'_{ij} & \ldots \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots \end{pmatrix}$$

avec

$$C'_{i\alpha,j\beta}=C_{i\alpha,j\beta}+q_iq_jn_\alpha n_\beta a_{nn}^{-1} \qquad \text{et} \qquad a_{nn}=\sum a_{\alpha\beta}n_\alpha n_\beta.$$

L'invariance par translation et la neutralité électrique imposent

$$(8)\qquad \sum_j C_{i\alpha,j\beta}=0, \qquad \sum_j q_j=0, \qquad \text{d'où} \qquad \sum_j C'_{i\alpha,j\beta}=0.$$

Il en résulte que le déterminant et les mineurs principaux d'ordre $3g-1$ et $3g-2$ sont nuls ; ceci traduit le fait que l'hypothèse I conduit à trois solutions acoustiques $\omega^2=0$.

De plus, les mineurs principaux d'ordre $3g-3$ non nuls des matrices $3g\times 3g$ formées par les sous-matrices C_{ij} et C'_{ij} sont tous égaux ; nous les noterons respectivement Δ^{3g-3} et Δ'^{3g-3}.

Δ^{3g-3} est par exemple le déterminant de la matrice $\mathcal{C}^{3g-3}$ obtenue en supprimant les trois dernières lignes et les trois dernières colonnes de la matrice $\mathcal{C}$. Donc

$$(9)\qquad \prod_1^{3g-3}(\omega_p^{Rn})^2=\left(\prod_1^g m_i^{-3}\right)\left(\sum_1^g m_j\right)^3\Delta'^{3g-3}$$

ou encore, d'après les propriétés de la matrice d'éléments $q_i n_\alpha q_j n_\beta$ et en notant $(\mathcal{C}^{3g-3})^{-1}_{i\alpha,j\beta}$, l'élément $i\alpha, j\beta$ de la matrice inverse de $\mathcal{C}^{3g-3}$:

$$(10)\qquad \prod_1^{3g-3}(\omega_p^{Rn})^2=\left(\prod_1^g m_i^{-3}\right)\left(\sum_1^g m_j\right)^3\Delta^{3g-3}\left[1+a_{nn}^{-1}\sum q_iq_jn_\alpha n_\beta(\mathcal{C}^{3g-3})^{-1}_{i\alpha,j\beta}\right].$$

Tandis que

$$(11)\qquad \sum_1^{3g-3}(\omega_p^{Rn})^2=\sum_i m_i^{-1}\left[\left(\sum_\alpha C_{i\alpha,i\alpha}\right)+q_i^2\,a_{nn}^{-1}\right].$$

Application : Cristal à deux atomes par maille possédant trois axes de symétrie (directs ou inverses) trirectangulaires.

Les $(\omega^{\mathrm{R}n})^2$ sont racines de

$$\begin{vmatrix} C_{11}+q^2a_{nn}^{-1}n_1^2-M\omega^2 & q^2a_{nn}^{-1}n_1n_2 & q^2a_{nn}^{-1}n_1n_3 \\ q^2a_{nn}^{-1}n_1n_2 & C_{22}+q^2a_{nn}^{-1}n_2^2-M\omega^2 & q^2a_{nn}^{-1}n_2n_3 \\ q^2a_{nn}^{-1}n_1n_3 & q^2a_{nn}^{-1}n_2n_3 & C_{33}+q^2a_{nn}^{-1}n_3^2-M\omega^2 \end{vmatrix}=0,$$

$$\text{avec}\quad M^{-1}=m_1^{-2}+m_1^{-1}.$$

a. Si $q^2a_{nn}^{-1}\ll|C_{ii}-C_{jj}|$ les solutions sont de la forme

$$\omega_p^2=M^{-1}(C_{pp}+q^2a_{nn}^{-1}n_p^2)+\mathcal{O}(q^2a_{nn}^{-1}).$$

Cette expression est assez voisine de celle de Poulet en $\cos^2\theta$ mais s'en écarte cependant dans le cas des milieux où l'anisotropie optique est importante.

b. Si $n_2=0$, on peut résoudre l'équation séculaire et l'on trouve [en dehors de la solution triviale $(\omega^{\mathrm{R}n})^2=M^{-1}C_{22}$] les deux racines suivantes :

$$2M(\omega^{\mathrm{R}n})^2=C_{11}+C_{33}+q^2a_{nn}^{-1}\pm[q^4a_{nn}^{-2}+2q^2a_{nn}^{-1}(C_{11}-C_{33})(n_1^2-n_3^2)-(C_{11}-C_{33})^2]^{\frac{1}{2}}.$$

En particulier, avec $a_{nn}=a_{11}\cos^2\theta+a_{33}\sin^2\theta$:

1° Si $q^2a_{nn}^{-1}\ll|C_{11}-C_{33}|$:

$$M(\omega^{\mathrm{R}n})_+^2\# C_{11}+q^2a_{nn}^{-1}\cos^2\theta+\frac{q^4a_{nn}^{-2}\sin^2 2\theta}{4(C_{11}-C_{33})},$$

$$M(\omega^{\mathrm{R}n})_-^2\# C_{33}+q^2a_{nn}^{-1}\sin^2\theta-\frac{q^4a_{nn}^{-2}\sin^2 2\theta}{4(C_{11}-C_{33})};$$

2° Si $q^2a_{11}^{-1}\# q^2a_{33}^{-1}\# C_{11}-C_{33}$:

$$M(\omega^{\mathrm{R}n})^2\# C_{11}\pm q^2a_{11}^{-1}\cos\theta,$$

$(\omega^{\mathrm{R}n})^2$ varie alors en $\cos\theta$ et non plus en $\cos^2\theta$.

3° Si $q^2a_{nn}^{-1}\gg|C_{11}-C_{33}|$:

$$M(\omega_+^{\mathrm{R}n})^2\# q^2a_{nn}^{-1}+C_{11}-(C_{11}-C_{33})\sin^2\theta+\frac{1}{4q^2a_{nn}^{-1}}(C_{11}-C_{33})^2\sin^2 2\theta,$$

$$M(\omega_-^{\mathrm{R}n})^2\# C_{11}-(C_{11}-C_{33})\cos^2\theta-\frac{1}{4q^2a_{nn}^{-1}}(C_{11}-C_{33})^2\sin^2 2\theta.$$

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) L. COUTURE et J. P. MATHIEU, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 839.
(2) J. P. MATHIEU, L. COUTURE et H. POULET, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 781.
(3) A. TRAMER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2531.
(4) H. POULET, *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 908.

(*Laboratoire de Physique théorique, Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Chaleur spécifique nucléaire d'un alliage de praséodyme et de gadolinium.* Note (*) de MM. **Bernard Dreyfus**, **Albert Lacaze** et **Jean-Claude Michel**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons mesuré entre 1,3 et 4°K la chaleur spécifique d'un alliage métallique de gadolinium avec 27 % atomique de praséodyme. Le couplage hyperfin nucléaire a été déterminé par la queue de l'anomalie Schottky en AT^{-2}. Le coefficient A ramené à 1 mole de praséodyme a été trouvé de 850 mJ.°K/mole, au lieu de 20 mJ.°K/mole pour le praséodyme pur.

Des mesures de chaleur spécifique effectuées dans ce laboratoire [(1) à (3)] et ailleurs [(4) à (6)] ont permis de déterminer le couplage hyperfin nucléaire des métaux de terres rares. La théorie permet de comparer ces résultats avec ceux obtenus par résonance électronique sur des ions de terres rares dilués dans des sels comme La Cl_3, etc. La comparaison [(3), (7)] est satisfaisante à condition de supposer que, dans le métal, l'ion terre rare conserve la même individualité que dans le sel et qu'il est en plus soumis à un champ d'échange suffisant pour qu'il se trouve dans l'état $J = J_z$.

Une seule exception, mais notable, est celle du praséodyme. Les valeurs trouvées sur le métal par différents expérimentateurs pour la constante A vont de 20 à 35 mJ.°K/mole, alors que la théorie prévoit une valeur beaucoup plus élevée de l'ordre de 1 200 mJ.°K/mole. Pour expliquer ce désaccord, il a été suggéré (3) que le métal praséodyme n'est pas magnétiquement ordonné même à très basse température [en accord avec les mesures magnétiques de Lock (8) étendues jusqu'à 0,1 °K par Le Guillerm (9)]. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons préparé une série de mesures sur des alliages de gadolinium-praséodyme, dans l'espoir que la polarisation des électrons de conduction du gadolinium, fortement ferromagnétique, serait suffisante pour imposer aux atomes présents de praséodyme, un champ d'échange capable de restituer la valeur théorique de la chaleur spécifique nucléaire. Nous présentons ici le résultat obtenu sur un des alliages dans le domaine de température allant de 1,3 à 4°K.

Les mesures ont été faites dans un cryostat à hélium liquide. La température de l'échantillon est mesurée par l'intermédiaire d'une résistance de carbone Allen-Bradley de 46 Ω, 1/4 de watt, étalonnée à partir de la tension de vapeur du bain d'hélium liquide.

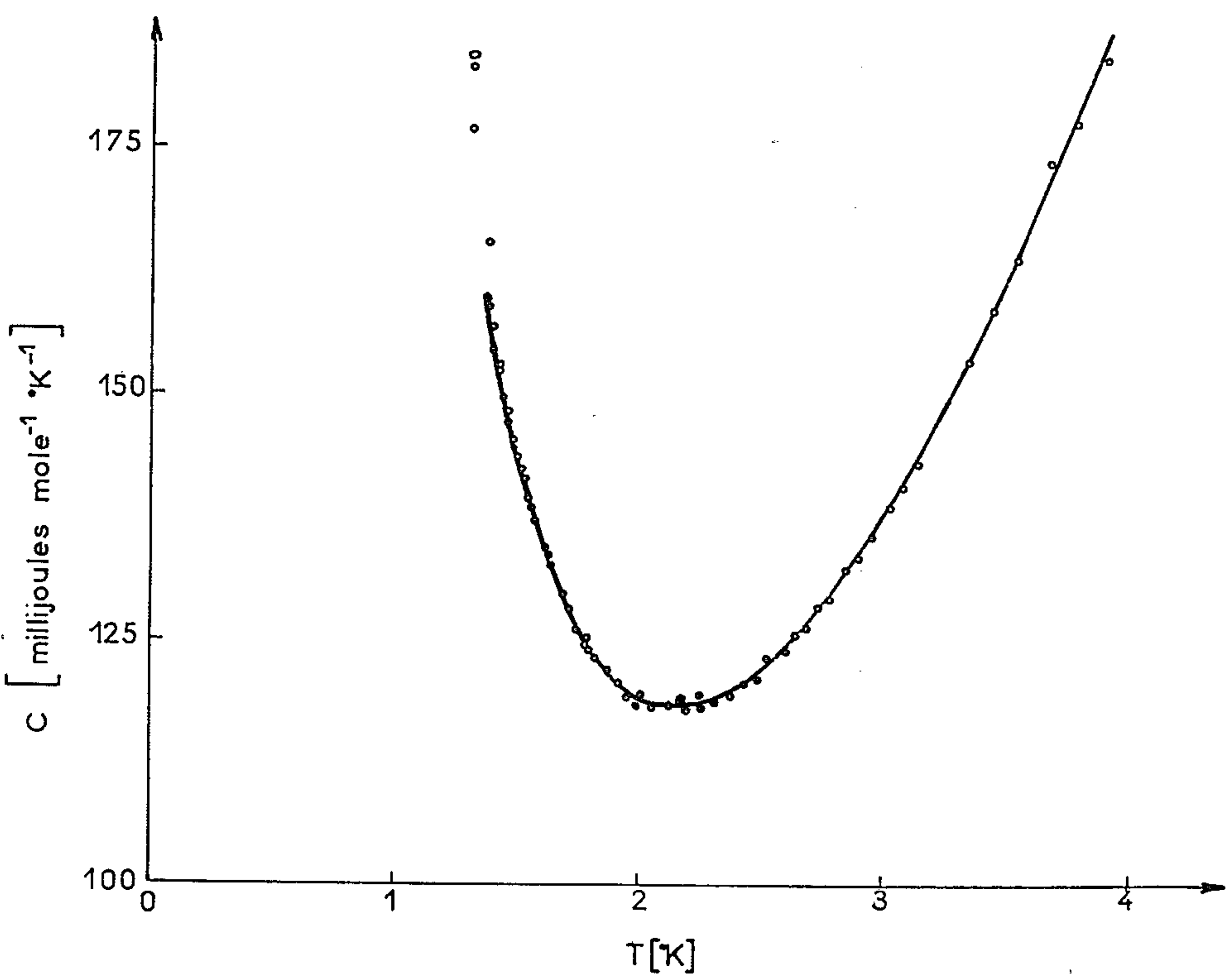
Notre échantillon pesait 30,048 g, ce qui étant donnée la composition de l'alliage, représente 0,197 mole. Nous n'avons effectué aucun contrôle pour connaître la pureté de notre échantillon et nous n'avons pas non plus vérifié les valeurs des pourcentages en gadolinium et praséodyme qui nous ont été fournis par le fabricant (Johnson Matthey et Cie).

Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure. Nous avons également représenté en trait plein la courbe d'équation

$$C = AT^{-2} + \gamma T + \beta T^3. \tag{1}$$

Nous avons déterminé les coefficients A, γ, β à partir de nos résultats expérimentaux en utilisant la méthode des moindres carrés. Le calcul effectué par une machine à calculer électronique nous a donné les résultats suivants pour une mole d'alliage :

$$A = 228 \pm 2{,}2\,\text{mJ}\,.\,^\circ\text{K/mole},$$
$$\gamma = 26{,}3 \pm 0{,}6\,\text{mJ}\,.\,\text{mole}^{-1}\,.\,^\circ\text{K}^{-2},$$
$$\beta = 1{,}16 \pm 0{,}06\,\text{mJ}\,.\,\text{mole}^{-1}\,.\,^\circ\text{K}^{-4},$$



Rapporté à une mole de praséodyme :

$$A = 850\,\text{mJ}\,.\,^\circ\text{K}\,.\,\text{mole}^{-1}.$$

Dans le domaine réduit de température étudié, on ne peut pas donner à γ et β une grande signification. Il existe probablement un terme d'origine magnétique dont on ne connaît pas, pour l'instant, l'allure, et dont l'inclusion dans (1) modifierait les valeurs trouvées pour γ et β, et à un degré moindre, pour A.

Des mesures en cours en dessous de 1°K, sur cet échantillon et sur d'autres alliages de concentrations différentes, permettront d'avoir

une meilleure détermination de A. Il est difficile pour l'instant d'estimer la précision sur la valeur donnée ci-dessus. Cependant, la valeur expérimentale se rapproche considérablement de la valeur théorique (1200 mJ.°K.mole) calculée pour le praséodyme magnétiquement ordonné, et confirme l'hypothèse avancée pour expliquer le comportement exceptionnel de ce métal.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) B. DREYFUS, B. B. GOODMAN, G. TROLLIET et L. WEIL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1743.

(2) B. DREYFUS, B. B. GOODMAN, G. TROLLIET et L. WEIL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1085.

(3) B. DREYFUS, B. B. GOODMAN, A. LACAZE et G. TROLLIET, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1764.

(4) O. V. LOUNASMAA et R. A. GUENTHER, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 1357.

(5) O. V. LOUNASMAA et P. R. ROACH, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 622.

(6) O. V. LOUNASMAA, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 1352; 128, 1962, p. 1136; 129, 1963, p. 2460.

(7) B. BLEANEY, *J. Appl. Phys.*, 34, n° 4, 1963, p. 1024.

(8) J. M. LOCK, *Proc. Phys. Soc.*, B, 70, 1957, p. 566.

(9) J. LE GUILLERM, Communication personnelle.

(*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures* et *Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

ÉLECTRONIQUE NUCLÉAIRE. — *Correction des distorsions dues au pouvoir de résolution des compteurs à scintillations.* Note (*) de MM. **Gilbert Vedrenne**, **Daniel Blanc** et **Francis Cambou**, présentée par M. Francis Perrin.

On a décrit une méthode qui corrige les spectres donnés par un compteur à scintillations de la distorsion due au pouvoir de résolution. Cette correction appliquée à la répartition des deutons de recul créés dans un scintillateur de benzène deutérié par des neutrons de 14,1 MeV, permet ainsi de déterminer la variation de la section efficace différentielle de la diffusion (*n*, *d*) pour des neutrons d'énergie constante.

Certaines diffusions élastiques des neutrons sur l'hydrogène, le deutérium, l'hélium, par exemple, peuvent être étudiées en introduisant l'élément diffuseur dans un scintillateur (gazeux, liquide ou solide). La mesure des distributions angulaires des noyaux de recul émis sous l'impact neutronique [(1), (2), (3)] conduit au calcul de la variation des sections efficaces différentielles de diffusion. La distorsion des spectres expérimentaux a deux causes principales : la non-linéarité de la réponse du scintillateur et l'importance du pouvoir de résolution, surtout lorsqu'il s'agit de scintillateurs liquides ou gazeux. Un étalonnage préalable permet de corriger la non-linéarité d'un scintillateur organique, mais en ce qui concerne la distorsion due au pouvoir de résolution, un calcul complet est indispensable. Ce calcul suppose qu'un rayonnement monoénergétique d'énergie E_0 qui devrait donner un groupe d'impulsions d'amplitude constante V_0 se traduit, en fait, par une répartition gaussienne de ces impulsions autour de la valeur V_0. On suppose en outre, généralement (1), que la largeur de cette répartition (choisie arbitrairement de manière à diviser par *e* le maximum de l'ordonnée dans le spectre expérimental) varie comme $(\varepsilon E)^{1/2}$ (ε, facteur de proportionnalité indépendant de l'énergie) ; cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement entre 0,5 et 15 MeV (4).

Soit $\rho(E')$ la fonction donnant la variation théorique du nombre de particules en fonction de leur énergie dans le système du laboratoire. $N(E)$ représente le nombre de particules comptées expérimentalement pour l'énergie E, compte tenu de l'influence de la résolution et faisant abstraction de toutes les autres corrections qui pourraient modifier $N(E)$:

$$(1)\qquad \begin{cases} N(E) = \dfrac{1}{\sqrt{\pi\varepsilon}} \displaystyle\int_0^{E'_{max}} \rho(E') \dfrac{e^{\frac{-(E-E')^2}{\varepsilon E'}}}{E'^{\frac{1}{2}}}\, dE', \\ \rho(E') \neq 0 \qquad \text{pour} \quad 0 \leq \rho(E') \leq E'. \end{cases}$$

Le problème se résume donc en une approximation de la fonction $\rho(E')$ à partir de la répartition expérimentale de $N(E)$. En prenant pour $\rho(E')$

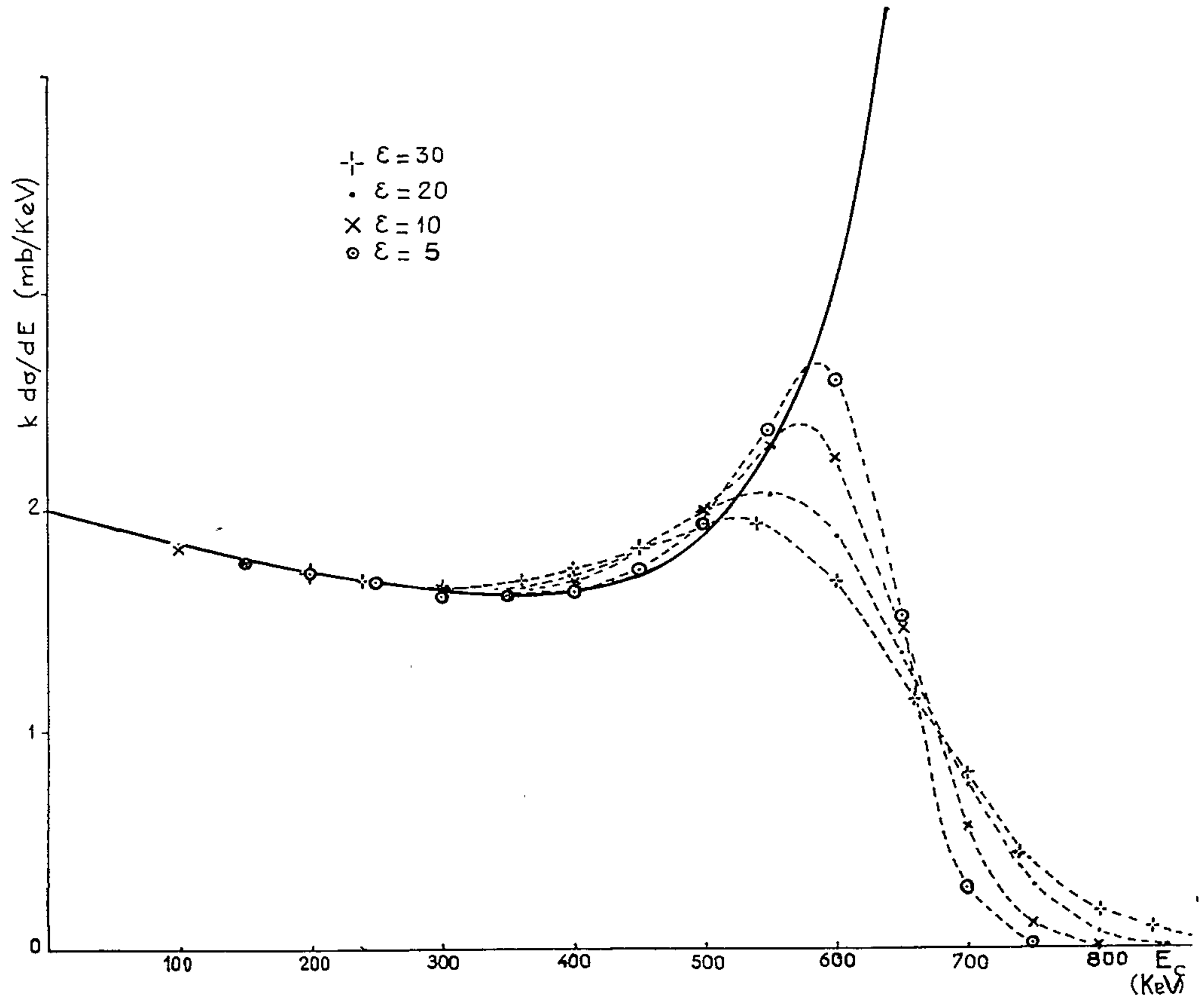


Fig. 1. — Comparaison entre la distribution théorique des électrons Compton de recul pour les photons incidents de ^{54}Mn (courbe en trait plein) et cette distribution modifiée par l'effet de la résolution (courbes en pointillés correspondant à différentes valeurs de ε), $k = 0,18$.

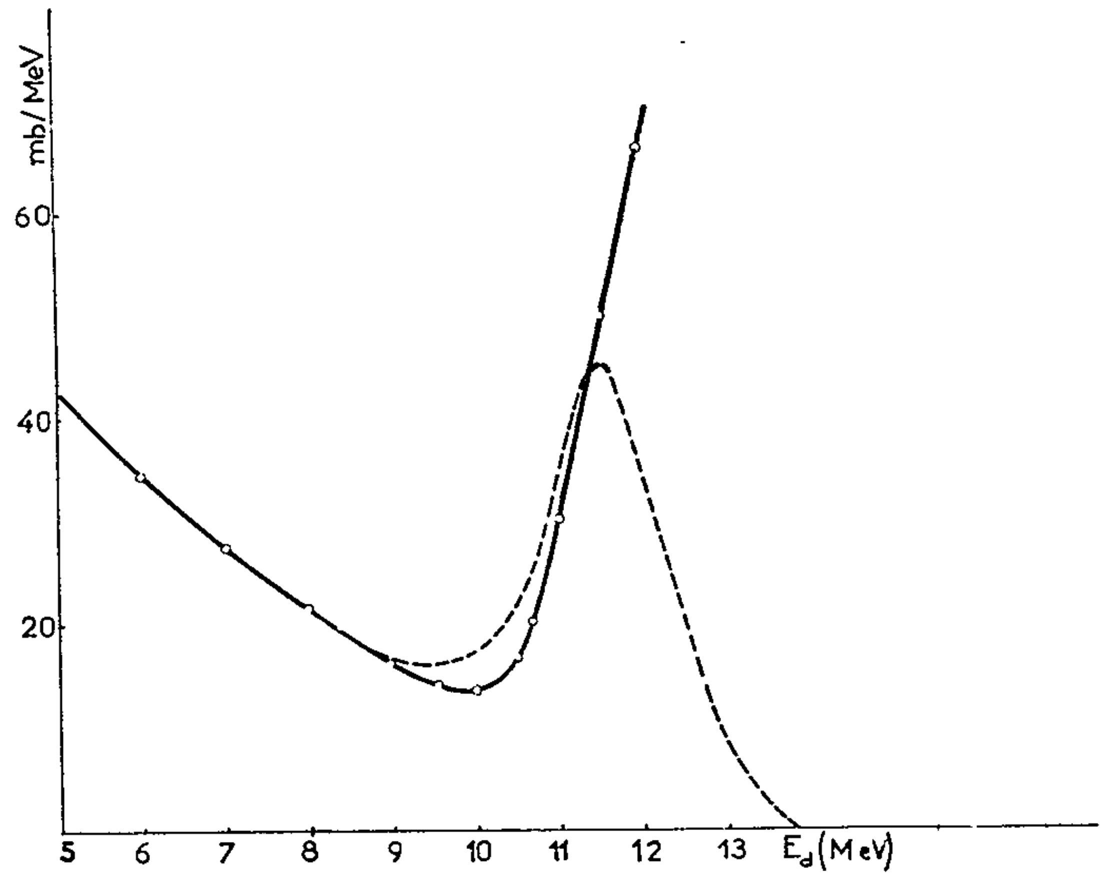


Fig. 2. — Distribution expérimentale des deutons de recul créés dans le scintillateur de benzène deutérié par des neutrons de 14 MeV, en l'absence de correction des effets de résolution (courbe en pointillés) et après correction (courbe en trait plein).

un développement de la forme

$$\rho(E') = \sum_{p=0}^{p} B_p E'_p,$$

il vient

$$N(E) = \sum_{p=0}^{p} B_p F_p(E),$$

où

$$F_p(E) = \frac{1}{\sqrt{\pi\varepsilon}} \int_0^{E'_{max}} E'^{p-\frac{1}{2}} e^{\frac{-(E'-E)^2}{\varepsilon E'}} dE'.$$

On prend pour B* (valeurs approchées de B_p) les valeurs des coefficients du développement N* (E), approximation de N (E) par une combinaison linéaire des fonctions

$$F_0, \quad \ldots, \quad F_p.$$

Application à la distribution d'électrons Compton créés dans un scintillateur organique (benzène deutérié et anthracène). — Cette application permet de contrôler la méthode de calcul proposée puisque les répartitions théoriques des électrons Compton sont bien connues (5). On s'est placé dans le cas de ^{54}Mn pour lequel :

$$\rho(E') = 2 - 0,3694 \frac{E'^2}{(840 - E')^2} + \frac{0,0012 E'^2}{(840 - E')} - \frac{1,2167 E'}{(840 - E')}. \tag{2}$$

Cette répartition est représentée en trait plein sur la figure 1. Nous avons calculé avec un ordinateur I. B. M. 650 les valeurs de N (E) pour différentes valeurs de ε. Ces courbes illustrent bien toute l'importance de la distorsion qui affecte l'anisotropie de la répartition pour les énergies maximales et en déplace en outre le maximum. Ces courbes permettent aussi de montrer la difficulté du choix d'un point du spectre correspondant à l'énergie Compton maximale. Dans le cas étudié, et quelle que soit la valeur de ε, le point optimal est celui dont l'ordonnée est dans le rapport 1/1,6 avec l'ordonnée du maximum. Les courbes en traits pointillés de la figure 1 ont l'allure classique des courbes expérimentales obtenues avec des scintillateurs liquides ; nous avons trouvé un accord excellent avec le spectre obtenu en bombardant par les rayons γ de ^{54}Mn un scintillateur de benzène deutérié à condition de choisir $\varepsilon \# 20$ (les énergies étant exprimées en kiloélectrons-volts).

Application à l'étude de la variation de la section efficace différentielle de la diffusion ($n - d$) *à* 14,1 MeV. — Le scintillateur était du benzène deutérié irradié par des neutrons de 14,1 MeV. A partir de la répartition expérimentale des deutons de recul N (E), il a été possible grâce à cette méthode de déterminer la variation de la section efficace différentielle de diffusion élastique entre 30 et 160° dans le système du centre de gravité (*fig.* 2).

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) F. Cambou, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1961.

(2) G. Vedrenne, D. Blanc et F. Cambou, Communication au *Congrès de Physique nucléaire*, Paris, mai 1963 (sous presse).

(3) S. M. Austin, H. H. Barschall et R. E. Shamu, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 1532.

(4) R. Arcangeli, D. Blanc, F. Cambou et G. Vedrenne, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(5) R. D. Evans, *Hand. Phys.*, 34, 1958, p. 268.

(Centre de Physique nucléaire, Faculté des Sciences, Toulouse.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle méthode de détermination directe du pouvoir catalytique d'oxydation des noirs de carbone.* Note (*) de MM. **René Vignaud** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne une méthode de dosage des sites de catalyse d'oxydation par les noirs de carbone en opérant en milieu aprotonique constitué par la diméthylformamide anhydre, et nous avons généralisé la méthode au cas des bioxydes de manganèse.

Puri [1] a montré l'influence des traitements thermiques de désorption des charbons actifs employés comme catalyseurs dans les réactions d'oxydation de nitrite, arsénite, hyposulfite, ferrocyanure, en milieu aqueux. Weiss [2] a précisé cette vue en émettant l'hypothèse que cette réaction se fait par l'intermédiaire de groupe semiquinonique facilitant la formation de complexe donneur-accepteur d'électrons. Le but de notre étude est d'accéder quantitativement aux sites de catalyse ainsi formés. Les dosages spécifiques de la chimie organique ne donnent pas de résultats très nets. Il est impossible de doser avec certitude le pouvoir oxydant intrinsèque en milieu aqueux, car nous sommes toujours en présence de l'équilibre (1) :

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O \qquad (1)$$

ou d'un équilibre s'y rattachant.

Ne pouvant jamais avoir l'assurance que la désorption physique de l'oxygène soit complète, nous avons supprimé un des termes finals du mécanisme réactionnel habituel de réduction de l'oxygène, c'est-à-dire l'eau. Ceci nous a conduits à une nouvelle méthode de dosage en milieu aprotonique en utilisant une solution d'iodure de potassium dans la diméthylformamide anhydre [3] (DMF), l'iodure étant totalement ionisé [4] et la solution stable en air sec.

Certains carbones peuvent oxyder l'ion I^- à l'état d'iode suivant l'équilibre (2) :

$$2I^- \rightleftharpoons I_2^0 + 2e. \qquad (2)$$

On dose l'iode par spectrophotocolorimétrie dans la solution claire, filtrée à 80°C pour désorber l'iode du carbone.

Il y a parallélisme entre le pouvoir oxydant intrinsèque déterminé par la méthode ci-dessus, la chimisorption de l'oxygène et l'aptitude à catalyser les oxydations en milieu aqueux.

D'autre part, les sites de catalyse semblent détruits par les solvants à proton labile tels que alcools, amines, acétone, eau, car l'oxydation de l'iodure n'est plus possible à leur contact. Nous avons appliqué la méthode de dosage pour des charbons en suspension dans des mélanges d'eau et de DMF (*fig.* 1). Le pouvoir oxydant du carbone en l'absence d'oxygène

est d'autant plus faible que la proportion d'eau est importante et il est nul dans l'eau pure. Par ailleurs, Puri (5) a montré au contraire le parallélisme entre la réduction de l'iode et l'oxydation du charbon en milieu aqueux. Il semble donc que les sites sont : ou réduits par cet hydrogène labile, ou cachés par empêchement stérique lors de l'absorption du solvant.

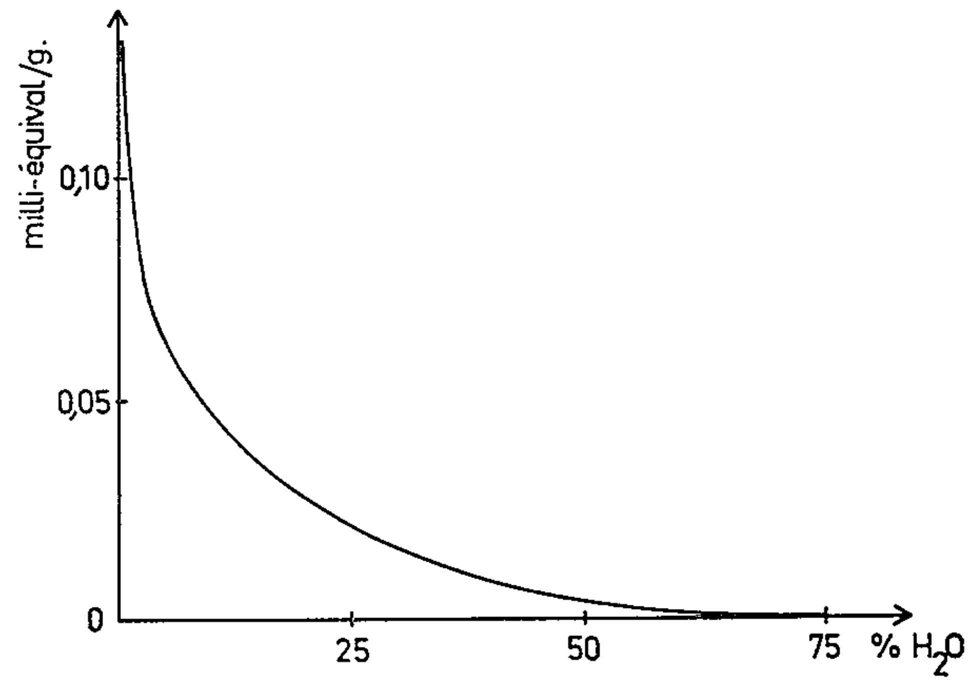


Fig. 1. — Évolution du pouvoir oxydant pour des proportions croissantes d'eau dans la DMF.

Cette méthode de dosage nous a permis de contrôler la cinétique d'oxydation du charbon (*fig.* 2). La chimisorption de l'oxygène a été suivie pour un charbon donné; on montre que le phénomène est endothermique. Au-delà d'un seuil de température, la chimisorption de l'oxygène ne forme plus de groupes oxydants et la phase de désorption apparaît

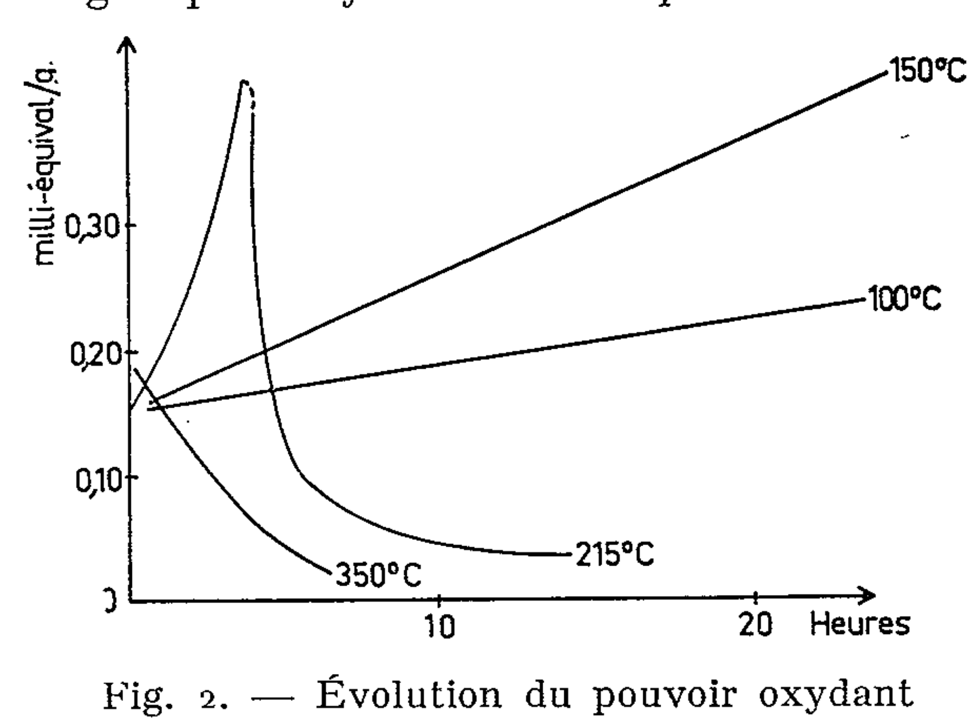


Fig. 2. — Évolution du pouvoir oxydant à différentes températures au cours du temps.

d'autant plus rapidement que la température est plus haute. Un charbon désorbé sous vide à 1000° donne une réaction nulle à l'iodure de potassium dans la DMF.

Au cours de la reprise de l'oxygène par le charbon, il se forme des groupes qu'on peut écrire $[C_xO]$ et l'on doit associer à l'équilibre d'oxydation de l'iodure l'équilibre (3) :

$$[C_xO] + 2e \rightleftharpoons [C_xO]^{--}. \tag{3}$$

Enfin, nous avons appliqué le même principe de dosage aux bioxydes de manganèse. Dans ce cas, il apparaît, comme pour les carbones, que seuls des effets de surface interviennent car dans ce cas le solide n'est pas détruit contrairement aux méthodes classiques d'analyse. Nous avons montré alors que la variété β, bien que titrant pratiquement 99 à 100 % en bioxyde a un pouvoir oxydant à peu près nul vis-à-vis de IK en solution anhydre de DMF. Au contraire, les bioxydes genre γ qui titrent environ 90 % en bioxyde ont un pouvoir oxydant très élevé. Ce dernier ainsi déterminé paraît être parallèle à l'activité catalytique et dépolarisante des bioxydes. Nous pensons donc que cette méthode d'analyse permet ici encore de doser les sites actifs et de mettre en évidence leur rôle essentiel dans de nombreux processus physicochimiques et électrochimiques.

Ces points seront encore précisés dans une étude ultérieure.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) PURI, *J. Indian Chem. Soc.*, 35, n° 11, 1958, p. 765.

(2) WEISS, *Carbon proceeding of 5th Conference*, 1962, p. 65.

(3) H. CHATEAU et M. C. MONCET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2875.

(4) D. P. ARNES et P. G. SEARS, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 16.

(5) PURI, *J. Indian Chem. Soc.*, 37, n° 7, 1960, p. 401.

(*Laboratoire de Chimie physique du Corps solide et Électrochimie,
Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application des propriétés diélectriques de mélanges de substances polaires à l'étude des interactions moléculaires.* Note (*) de M. **Jean Gerbier**, présentée par M. Jean Lecomte.

La formule de Kirkwood permet, à partir de la mesure d'indices de réfraction et de constantes diélectriques, de déterminer la polarisation par unité de volume d'un mélange de deux substances polaires A et B à différents états de dilution dans un solvant non polaire. La différence entre la valeur ainsi mesurée et la valeur calculée par additivité des polarisations des constituants permet de déterminer l'existence éventuelle d'interactions fortes entre A et B.

La formule de Kirkwood [1], modifiée par Frohlich [2], a déjà été employée pour étudier les intercations moléculaires. Citons par exemple [[3], [4], [5]] (interactions dipolaires), [[6], [7], [8]] (associations par liaison hydrogène entre molécules identiques). Appliquée à une substance A, de moment polaire dans le vide μ_{01}, pure ou en solution dans un solvant non polaire, cette formule permet de calculer la polarisation d'orientation par unité de volume, qui, avec les notations habituelles, s'écrit

$$P_1 = \frac{N n_1 \mu_{01}^2 g_1}{9 \varepsilon_0 k T} = \frac{\dfrac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_2 + 2} - \dfrac{\varepsilon_{\infty 1} - 1}{\varepsilon_{\infty 1} + 2}}{\dfrac{3\varepsilon_1 (\varepsilon_{\infty 1} + 2)}{(2\varepsilon_1 + \varepsilon_{\infty 1})(\varepsilon_1 + 2)}},$$

n_1 étant le nombre de moles de A par unité de volume et g_1 le coefficient de corrélation, dont l'écart à l'unité rend compte des interactions. Dans le cas d'un mélange de deux substances polaires A et B, ne présentant pas d'associations moléculaires, la polarisation d'orientation, par unité de volume P_{12}, est égale à la somme des polarisations des constituants A et B, ce qui s'écrit avec des notations évidentes :

$$P_{12} = \frac{N (n_1 \mu_{01}^2 g_1 + n_2 \mu_{02}^2 g_2)}{9 \varepsilon_0 k T} = \frac{\dfrac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} - \dfrac{\varepsilon_{\infty 12} - 1}{\varepsilon_{\infty 12} + 2}}{\dfrac{3\varepsilon_{12} (\varepsilon_{\infty 12} + 2)}{(2\varepsilon_{12} + \varepsilon_{\infty 12})(\varepsilon_{12} + 2)}},$$

Tout écart à cette additivité est attribué à une association entre A et B [9]. Pour les mélanges équimoléculaires de la cyclohexanone (constituant A) avec diverses substances polaires B, dilués dans le cyclohexane ($n_1 = n_2 = n$), nous avons mesuré ε_{12} et l'indice de réfraction (qui est toujours voisin de $\varepsilon_{\infty 12}$). Nous comparons, à l'aide des courbes ci-dessous, la polarisation résultante P_{12}, ainsi déterminée pour chaque dilution, à celle calculée par additivité des polarisations P_1 et P_2 des constituants A et B, pris dans les mêmes conditions de dilution.

Les constantes diélectriques sont déterminées en plaçant le mélange dans une cellule formant condensateur cylindrique, dont la capacité est

déterminée à l'aide d'un pont de Nernst, alimenté à 1000 c/s. Les indices de réfraction sont mesurés, à la même température, avec un réfractomètre d'Abbe.

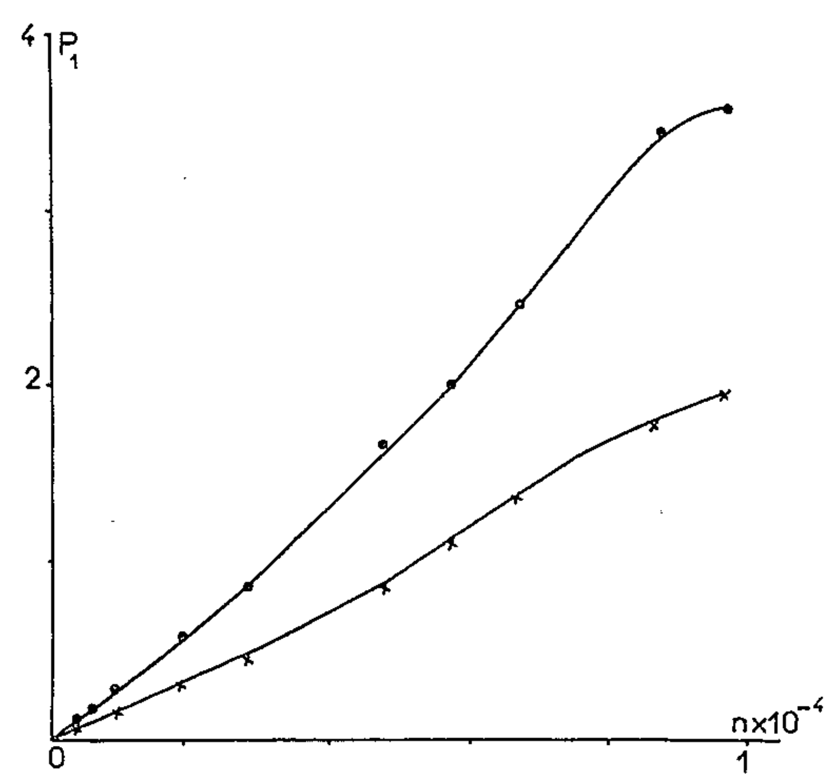


Fig. 1.

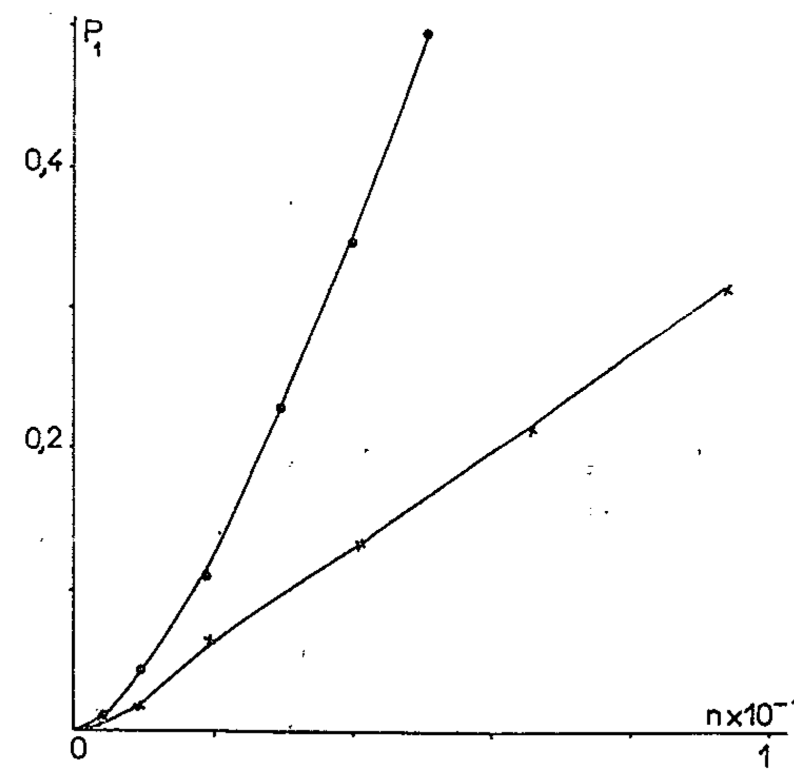


Fig. 2.

Fig. 1. — Polarisation d'orientation par unité de volume en fonction de n, nombre de moles par mètre cube.
● Nitrobenzène; × Cyclohexanone.

Fig. 2. — Polarisation d'orientation par unité de volume en fonction de n, nombre de moles par mètre cube.
● Phénol; × Chloroforme.

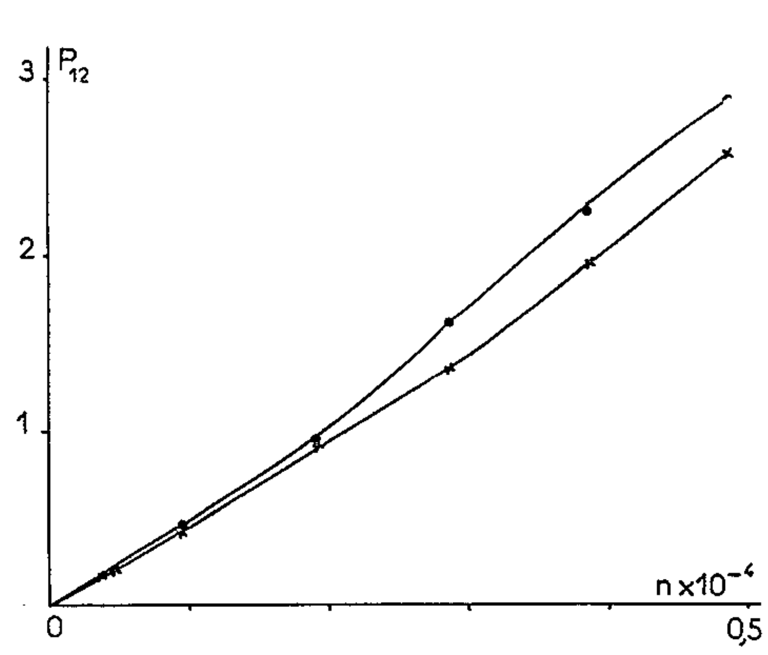


Fig. 3.

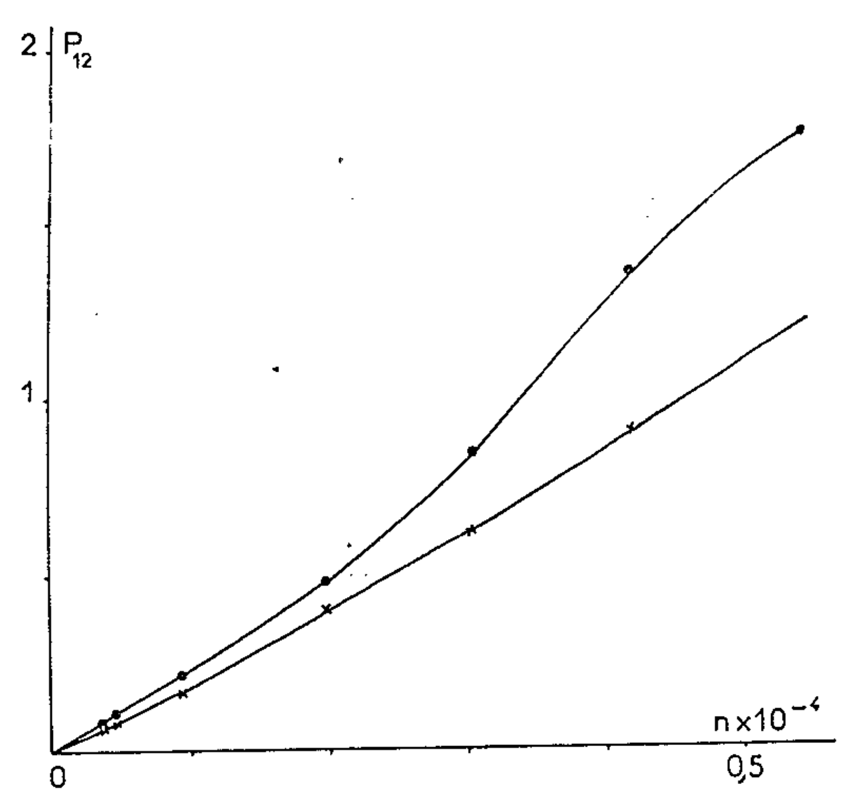


Fig. 4.

Fig. 3. — Mélange cyclohexanone-nitrobenzène : polarisation d'orientation par unité de volume en fonction du nombre de moles de chacun des constituants polaires du mélange par mètre cube.
× Polarisation calculée; ● Polarisation mesurée.

Fig. 4. — Mélange cyclohexanone-chloroforme (mêmes conventions que la figure 3).

Polarisation d'orientation d'une substance polaire en solution dans un solvant non polaire. — Les courbes obtenues pour la cyclohexanone, le nitrobenzène, le chloroforme et le phénol sont représentées sur les figures 1 et 2. Comme on peut le constater, elles ne sont pas linéaires, car le coefficient g varie avec la dilution, du fait de l'évolution des interactions entre les molécules polaires [(3), (4), (5)].

Polarisation d'un mélange équimoléculaire de deux substances polaires en solution dans un solvant non polaire (*fig.* 3, 4 et 5). — Les courbes per-

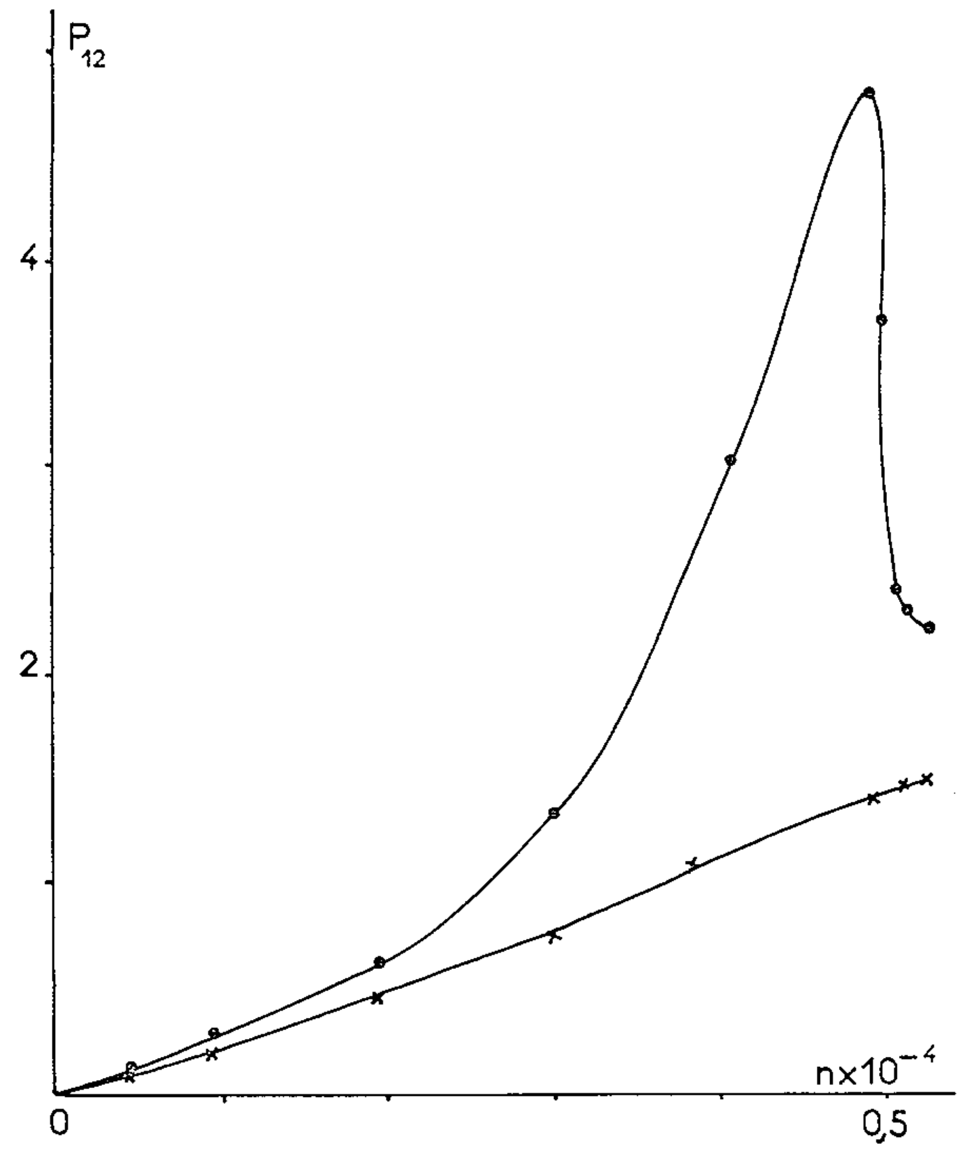


Fig. 5. — Mélange cyclohexanone-phénol (mêmes conventions que la figure 3).

mettent de comparer, pour chaque état de dilution, la valeur P_{12} mesurée, à la valeur calculée par addition des polarisations des constituants (elles se déterminent à partir des courbes des figures 1 et 2). On constate que, pour le mélange cyclohexanone-nitrobenzène, les deux courbes sont très proches, ce qui montre qu'il n'y a pas d'associations entre les deux constituants polaires.

Pour le mélange cyclohexanone-phénol, la polarisation mesurée est très supérieure à la polarisation calculée. Ceci est le reflet de l'association des deux constituants par liaison hydrogène. D'autre part, la courbe présente un maximum qui rappelle celui trouvé par Balkrishna et coll. (10) pour la n-amylamine diluée dans le benzène, et que ces auteurs attribuent également à une forme d'association par liaison hydrogène. Le cas du mélange cyclohexanone-chloroforme est moins net. Cependant, l'écart entre

la polarisation calculée et la polarisation mesurée semble témoigner d'une association cyclohexanone-chloroforme, toutefois moins stable que la liaison hydrogène cyclohexanone-phénol. Ces résultats confirment ceux déjà trouvés par spectrométrie infrarouge [11].

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) J. G. KIRKWOOD, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 911.
(2) H. FROHLICH, *Trans. Faraday Soc.*, 44, 1948, p. 238.
(3) G. OSTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2036.
(4) R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 3, 1941, p. 251.
(5) J. J. LINDBERG, J. KENTTAMAA et A. NISSEMA, *Suomen Kimestil B.*, 34, 1961, p. 156.
(6) C. BROT, *Thèse*, Paris, 1956.
(7) R. LIABERT, A. LEBRUN et Y. LEROY, *Comptes rendus*, 22, 1961, p. 2496.
(8) M. GOGEL et H. LUMBROSO, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11-12, 1962, p. 220.
(9) K. KIMURA et R. FUJISHIRO, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 32, 1959, p. 433.
(10) A. BALKRISHNA et AMARNATH SRIVASTAVA, *J. Chem. Phys. U. S. A.*, 37, 1962, p. 1574.
(11) J. LASCOMBE, *Thèse*, Bordeaux, 1960.

(Laboratoire de Physique moléculaire, Faculté des Sciences de Poitiers.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés magnétooptiques de quelques composés de coordination du bromure d'aluminium avec l'ammoniac, des amines aliphatiques et la pyridine.* Note (*) de MM. **Fernand Gallais** et **Philippe de Loth**, présentée par M. Paul Pascal.

Après avoir étudié, du point de vue de l'effet Faraday, les composés d'addition permettant d'atteindre la liaison O^{+}—^{-}Al, il nous a paru intéressant d'étendre ce travail à des composés renfermant la liaison N^{+}—^{-}Al.

Dans ce but nous avons préparé les composés d'addition (du type 1-1) du bromure d'aluminium avec l'ammoniac, les éthyl-, diéthyl-, triéthyl- et propyl-, dipropyl- et tripropylamines, ainsi qu'avec la pyridine. L'ammoniacate a été obtenu en faisant réagir directement la quantité nécessaire d'ammoniac sur le bromure d'aluminium exactement pesé en ampoule scellée. Pour les autres composés, nous avons fait appel à un procédé analogue à celui que Ch. Krauss et E. H. Brown [1] utilisèrent pour les composés d'addition des éthylamines et du trifluorure de bore : nous avons fait réagir l'amine sur l'éthérate du tribromure d'aluminium en solution dans l'éther.

Tous ces produits ont été distillés sous pression réduite (0,1-0,05 mm). Parmi eux, seuls paraissent avoir été déjà préparés les dérivés de l'ammoniac, de la pyridine et de la triéthylamine [2]; encore ce dernier n'a-t-il pas été isolé, les auteurs ayant fait réagir directement l'amine sur $AlBr_3$ et ayant observé des réactions secondaires.

On trouvera réunis dans le tableau I les résultats de l'analyse des substances préparées (gravimétrie de l'oxinate d'aluminium et du bromure d'argent), leur point de fusion et leur densité à l'état liquide.

D'autre part, nous avons fait figurer dans le tableau II, leur rotation magnétique spécifique et leur rotation moléculaire (*a*); nous en avons rapproché des valeurs de rotation moléculaire calculées (*b*) en additionnant celle du bromure d'aluminium [3] et celle de l'amine [[4], [5]].

Les mesures ont été effectuées avec le nouveau dispositif du laboratoire sous une chute de potentiel magnétique de $\sim 10^5$ gauss.cm, et pour la radiation $\lambda = 0{,}5780\ \mu$. Plusieurs de ces constantes ont été mesurées à la fois à l'état liquide et en solution dans le benzène et le toluène.

Indiquons tout d'abord que la rotation magnétique s'est montrée pratiquement toujours un peu plus faible à l'état liquide qu'à l'état dissous (d'environ 1 %); cette diminution paraît en rapport avec la différence des températures de mesure et n'excède pas ce qu'on peut attendre à cet égard, compte tenu des observations déjà faites par ailleurs [6]. Quoi qu'il en soit, pour rendre l'ensemble de nos résultats aussi comparables que possible, nous avons retenu les moyennes de nos mesures lorsque celles-ci ont été effectuées à l'état liquide et à l'état dissous.

TABLEAU I.

	Analyses trouvé %.	Analyses calculé %.	F (°C).	d_4^t.
$Br_3Al.NH_3$	Al : 9,56 Br : 84,30	9,50 84,49	126	2,4420 (137)
$Br_3Al.N(C_2H_5)H_2$	Al : 8,65 Br : 76,82	8,65 76,89	90,5	-
$Br_3Al.N(C_2H_5)_2H$	Al : 7,93 Br : 70,58	7,93 70,54	59,5	1,8349 (70)
$Br_3Al.N(C_2H_5)_3$	Al : 7,21 Br : 65,09	7,33 65,17	145-146	1,6406 (160)
$Br_3Al.N(C_3H_7)H_2$	Al : 8,15 Br : 73,48	8,27 73,58	62	1,9315 (70)
$Br_3Al.N(C_3H_7)_2H$	Al : 7,26 Br : 64,88	7,33 65,17	53	1,6732 (60)
$Br_3Al.N(C_3H_7)_3$	Al : 6,58 Br : 58,80	6,58 58,48	133	1,4624 (145)
$Br_3Al.NC_5H_5$	Al : 7,77 Br : 69,41	7,79 69,33	115-116	-

[Remarquons en passant que le composé $Br_3Al.N(C_2H_5)_3$ semble réagir avec les deux solvants étudiés, sa rotation spécifique variant avec la concentration de ses solutions.]

TABLEAU II.

		[ρ] (μrad).	$[\rho]_M$ (μrad) trouvé. (a).	calculé. (b).	(a) — (b).
$Br_3Al.NH_3$.	Liquide	$4,91_2$	1393	1368	+ 25
$Br_3Al.N(C_2H_5)H_2$.	Dissous (moy.)	$4,66_5$	1454	1489	— 35
$Br_3Al.N(C_3H_7)H_2$.	Liquide	$4,75_8$	1550	-	-
	Dissous (moy.)	$4,77_3$	1555	-	-
	Moyenne générale	-	1552	1561	— 9
$Br_3Al.N(C_2H_5)_2H$.	Liquide	$4,64_2$	1577	-	-
	Dissous (moy.)	$4,64_3$	1578	-	-
	Moyenne générale	-	1578	1637	— 59
$Br_3Al.N(C_3H_7)_2H$.	Liquide	$4,69_2$	1726	-	-
	Dissous (moy.)	$4,72_5$	1738	-	-
	Moyenne générale	-	1732	1775	— 43
$Br_3Al.N(C_2H_5)_3$.	Liquide	$4,59_3$	1689	1843	—154
$Br_3Al.N(C_3H_7)_3$.	Liquide	$4,66_8$	1913	-	-
	Dissous (moy.)	$4,74_8$	1946	-	-
	Moyenne générale	-	1929	2062	—133
$Br_3Al.NC_5H_5$.	Dissous (moy.)	$5,48_2$	1895	1865	+ 30

La différence (*a*) — (*b*) qui figure dans la dernière colonne met en évidence l'effet dû à la formation du composé de coordination, c'est-à-dire surtout à l'édification de la liaison $N^+—^-Al$ (au détriment d'ailleurs des liaisons $Br^+—^-Al$ existant dans la molécule dimère Al_2Br_6).

En ne retenant que l'ordre de grandeur de la différence (*a*) — (*b*), on constate :

1° que cet effet est positif pour l'ammoniac (et la pyridine);

2° que par contre, il est négatif et de plus en plus marqué quand on passe d'une amine primaire à une amine secondaire, puis tertiaire. Sous ce rapport on peut conclure que, dans les composés étudiés, la liaison de coordination $N^+—^-Al$ se classe, du point de vue de l'effet Faraday, de la même manière que la liaison $O^+—^-Al$ dans les composés de $AlBr_3$ et de $Al(C_2H_5)Br_2$ avec les éthers (3).

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) CH. A. KRAUSS et E. H. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 2690.

(2) D. D. ELEY et H. WATTS, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1914.

(3) F. GALLAIS et PH. DE LOTH, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2944.

(4) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 70.

(5) R. DE MALLEMANN, *Constantes sélectionnées, Pouvoir rotatoire magnétique (effet Faraday)*, Hermann et Cie, Paris, 1951.

(6) G. DUPOUY et C. FERT, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 2929.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude structurale des composés de la série* Mg $(Ga_{2-x}Mn_x)O_4$, *en fonction de la température.* Note (*) de MM. **Michel Grenot**, **Michel Huber** et **Charles Mazières**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le système $MgGa_2O_4$-$MgMn_2O_4$ a été étudié par diffraction des rayons X et analyse thermique différentielle dans le domaine 350-1250°C. Les deux oxydes sont entièrement miscibles au-dessus de 850°C; au-dessous, il existe pour les composés à teneur élevée en manganèse une région à deux phases séparant une forme de haute et une forme de basse température.

Des mesures d'intensité, effectuées sur les spectres de Debye-Scherrer d'un mixte riche en manganèse, ont permis de conclure à un changement important de la distribution des atomes métalliques lorsqu'on passe de la forme de haute température à celle de basse température.

Dans un précédent travail, effectué sur la série Mg $(Ga_{2-x}Mn_x)O_4$ jusqu'à $x = 1{,}62$, nous avons montré que la distribution des atomes métalliques des mixtes cubiques préparés à 1000°C et trempés, variait de façon régulière lorsque leur teneur en manganèse augmentait [1]. Des expériences ultérieures ont mis en évidence l'influence déterminante de la température sur la structure des oxydes mixtes de la série. Ils peuvent en effet présenter, soit la structure spinelle de $MgGa_2O_4$, soit une structure tétragonale apparentée à celle de $MgMn_2O_4$ [2].

Les termes de la série ont été obtenus par réaction en phase solide de $MgGa_2O_4$ et $MgMn_2O_4$. La préparation était effectuée à 1000°C et se terminait par une trempe à l'air. Après préparation les mixtes ont été recuits à des températures variant de 350 à 1250°C et trempés comme précédemment. Les recuits, entrecoupés de broyages, variaient entre 20 et 120 h.

Étude du diagramme de phase par diffraction des rayons X. — $0 < x < 1{,}25$: *Composés cubiques à toutes températures.* — Les mixtes possèdent la structure cubique spinelle dans tout l'intervalle de température envisagé. Ils forment une seule phase jusqu'à $MgGa_{0,75}Mn_{1,25}O_4$, la maille varie de façon continue avec la composition et la distribution ne semble pas affectée par les traitements thermiques.

$1{,}25 \leq x \leq 1{,}80$: *Produits biphasés.* — Les échantillons examinés après leur préparation à 1000°C présentent la symétrie cubique. Après recuits à des températures régulièrement décroissantes on observe deux phases. La plus riche en gallium est cubique spinelle, la plus riche en manganèse est isomorphe du manganite pur. A partir du composé $MgGa_{0,25}Mn_{1,75}O_4$, il devient possible d'obtenir la forme tétragonale pure, stable à basse température, et possédant un rapport c/a (a étant le côté de la maille spinelle) de l'ordre de 1,13.

L'existence de régions biphasées dans des systèmes contenant du manganèse a déjà été signalée. En particulier. une étude précise a été effectuée sur le système Fe_3O_4-Mn_3O_4 [3].

$1,80 < x \leqq 1,93$: *Étude en chambre de haute température.* — Les échantillons de haute température trempés à l'air possèdent une structure tétragonale avec le rapport c/a voisin de 1,04. L'influence du traitement thermique sur les mixtes répondant à ces compositions a été suivie de façon directe au moyen d'une chambre Unicam S. 70. Les clichés ont permis de mettre en évidence la forme cubique de haute température, que la trempe, dans nos conditions d'expérience, ne permettait pas de conserver. Le domaine biphasé et la forme de basse température ont été observés

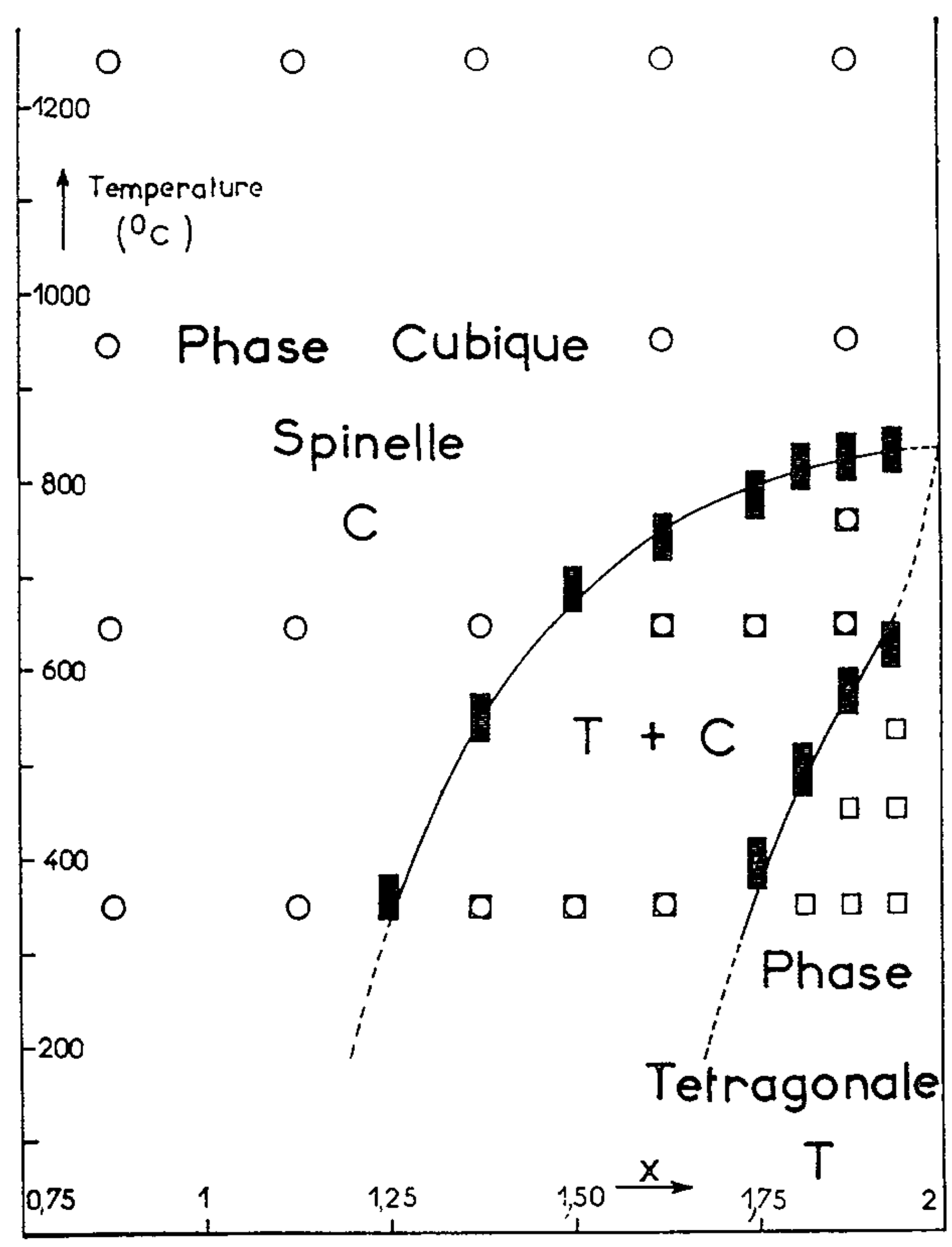


Fig. 1. — Diagramme de phase obtenu par rayons X.

comme précédemment et l'ensemble des résultats apparaît sur la figure 1 tracée pour les valeurs de x supérieures à 0,75.

Cinétique de réaction. — Nous avons étudié par analyse thermique différentielle (A. T. D.), les mixtes correspondant aux valeurs de x égales à 1,75, 1,80, 1,87 et 1,93. Les expériences ont été effectuées à l'aide d'un dispositif de type semi-micro récemment mis au point ([4]). Les thermogrammes ont été réalisés sur des masses d'environ 5 mg. Les vitesses de chauffe étaient de l'ordre de 12°C/mn, et exceptionnellement, pour vérification de 2°C/mn.

L'interprétation des courbes obtenues est délicate, car il s'agit d'une méthode essentiellement dynamique. Elle peut néanmoins être tentée en prenant comme référence le cas extrême du manganite de magnésium

(*fig.* 2, courbe *a*). La température de changement de structure de ce composé a été fixée à 850°C par des travaux récents ([3]). Le maximum de notre pic d'A. T. D. indique précisément cette température. Il est cependant remarquable, et ceci n'avait pas été signalé, que le processus endothermique apparaît dès 640°C; cette particularité se retrouve, à un léger décalage près, pour tous les composés de la série (*fig.* 2, courbes *b*, *c* et *d*). Si l'on convient de relier pour nos mixtes, comme pour le manganite de magnésium, le maximum de la courbe au phénomène dominant, les pics obtenus correspondraient à l'apparition de la seconde phase. Le processus endothermique progressif qui les précède pourrait alors être attribué à une organisation préliminaire graduelle, faisant intervenir la diffusion des ions, et dont le terme serait la démixtion.

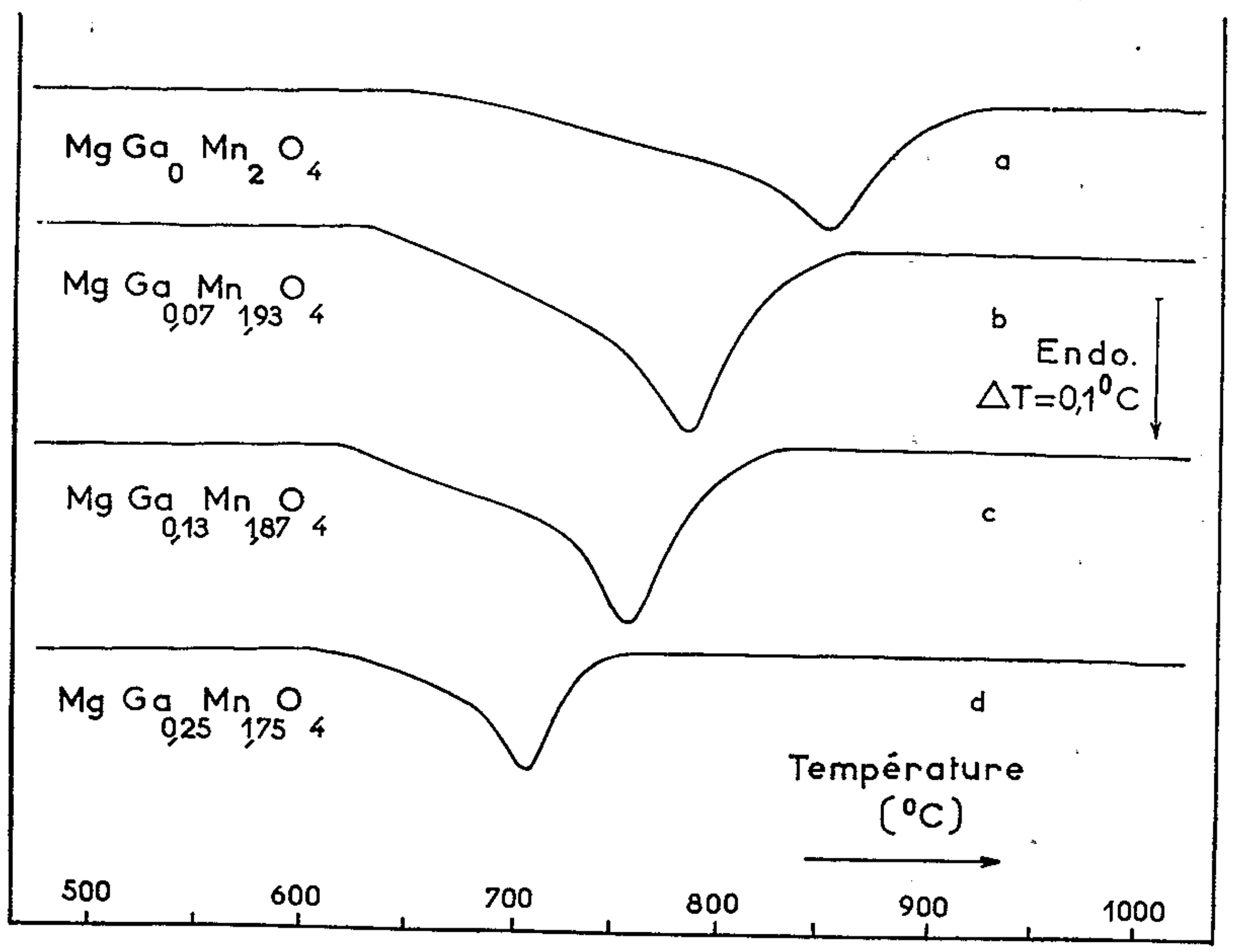


Fig. 2. — Courbes d'analyse thermique différentielle.

Étude des variations de la distribution par mesures d'intensité. — Il nous a paru important de relier, pour une composition donnée, les formes cubique et tétragonale d'un mixte à leur distribution cationique. Dans ce but, nous avons effectué des mesures d'intensité sur les spectres de Debye-Scherrer des formes de haute et basse température du composé $MgGa_{0,20}Mn_{1,80}O_4$.

Structure cubique de haute température. — Dans un précédent travail, nous avons montré qu'il était possible de déterminer la distribution d'un mixte en utilisant deux longueurs d'onde convenablement choisies, dans notre cas $FeK\alpha$ et $AuL\alpha_1$.

Pour la composition indiquée, la qualité des spectres photographiques obtenus avec $AuL\alpha_1$, est notablement diminuée du fait de la fluorescence due à la forte teneur en manganèse. Une seule radiation ne nous permettant

pas d'atteindre les inversions partielles des cations, mais seulement une zone probable d'inversion totale (pourcentage d'ions trivalents présents dans les tétraèdres), nous avons tracé la courbe indiquant la variation de l'inversion totale des mixtes obtenus à 1000°C en fonction de leur composition de $x = 0$ jusqu'à $x = 1,62$. La variation est linéaire et par extrapolation, nous avons obtenu la valeur de 55 % pour l'inversion totale du mixte $MgGa_{0,20}Mn_{1,80}O_4$. Les raies utilisables du spectre à l'or et celles du spectre au fer, nous ont permis de vérifier la légitimité de cette extrapolation et de localiser en majorité les ions gallium dans les sites tétraédriques du réseau oxygène. L'écart moyen entre les facteurs de structure calculés et observés est alors de 7 %.

Structure tétragonale de basse température. — Il ne nous a pas été possible de déterminer de façon précise la distribution du composé $MgGa_{0,20}Mn_{1,80}O_4$ tétragonal à 450°C, car nous nous sommes heurtés, sans pouvoir les résoudre cette fois, aux difficultés précédemment décrites. Cependant, les mesures ont donné avec cohérence une zone d'inversion totale comprise entre 12 et 25 %.

Bien que partiel, ce résultat met en évidence un changement considérable de la distribution des atomes métalliques du mixte lorsqu'on passe de sa forme cubique de haute température à sa forme tétragonale. Cette dernière est donc caractérisée par la forte proportion de ses sites octaédriques occupés par des ions trivalents et l'on peut affirmer que 35 % au moins des cations manganèse présents à 1000°C dans les sites tétraédriques ont migré à basse température dans les sites octaédriques.

En conclusion, cette étude met en évidence du côté riche en manganèse, un domaine biphasé séparant les formes de haute et basse température qui se différencient et par la structure et par la distribution des atomes métalliques. La comparaison du diagramme de phases établi par rayons X, et des courbes d'analyse thermique différentielle, montre que le passage de l'une à l'autre forme est régi par un processus lent, faisant intervenir la diffusion.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) M. GRENOT et M. HUBER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3074.
(2) A. P. B. SINHA, N. R. SANJANA et A. B. BISWAS, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 439.
(3) H. J. VAN HOOK and M. L. KEITH, *Amer. Miner.*, 43, janvier-février 1958, p. 69-83.
(4) CH. MAZIÈRES, *Anal. Chem.* (sous presse).
(5) K. S. IRANI, A. P. B. SINHA et A. B. BISWAS, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1962, p. 711.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, E.N.S.C.P.,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la chaleur de dimérisation de l'acide trichloracétique dans les hydrocarbures aromatiques.* Note (*) de MM. **Édouard Calvet** et **Charles Paoli**, présentée par M. Georges Champetier.

Par mesure de la chaleur de dilution de l'acide trichloracétique dans les hydrocarbures aromatiques, il a été possible de déterminer l'enthalpie et la constante de dimérisation de cet acide. Ces grandeurs diminuent du benzène au mésitylène en raison inverse de la basicité du solvant.

Il ressort d'un grand nombre d'études effectuées par des méthodes les plus variées que les acides carboxyliques et, en particulier, l'acide trichloracétique se trouvent en partie sous forme de dimères dans certains solvants, notamment dans les hydrocarbures.

Il est possible, en principe, de déterminer la chaleur de dimérisation (ΔH), ou la chaleur de dissociation du dimère ($-\Delta H$), par mesure de l'absorption de chaleur (Q) dont s'accompagne la dilution de l'acide considéré. Comme les expériences doivent porter sur des solutions diluées et que la dissociation n'est jamais complète, l'effet thermique sera assez faible et ne pourra être déterminé que par une calorimétrie de précision. Pour réaliser les mesures, nous nous sommes adressés au microcalorimètre Tian-Calvet [1].

Dans les séries d'expériences effectuées avec chacun des solvants, des prises de 0,5 à 4 cm^3 d'une solution initiale, contenant l'acide trichloracétique à la concentration de 0,3 $mol.l^{-1}$ environ, sont diluées à des degrés différents. Les conditions expérimentales et les résultats des mesures sont présentés dans l'en-tête et les trois premières colonnes des tableaux I (A à D).

Si, dans une expérience, $[D]_i$ et $[D]_f$ désignent les concentrations initiale et finale en dimères, V_i et V_f les volumes correspondants, la chaleur de réaction se trouve reliée à l'enthalpie par l'expression :

$$\frac{Q}{[D]_i V_i - [D]_f V_f} = -\Delta H, \tag{1}$$

où le dénominateur représente le nombre de moles de dimères disparues.

La concentration en dimères n'est pas connue *a priori*; elle est reliée à la concentration analytique en acide [A] et à la concentration en monomère [M] par l'expression

$$[A] = [M] + 2[D]. \tag{2}$$

On pourrait la calculer grâce aux valeurs de la constante d'équilibre qui ont été déterminées par diverses méthodes. Il nous a cependant paru préférable, pour l'homogénéité de l'étude, de préciser aussi la constante d'équilibre à partir de nos propres mesures.

En définissant la constante de dimérisation comme

$$K = \frac{[D]}{[M]^2} \quad (\text{mol}^{-1}.\text{l}), \tag{3}$$

on trouve pour la concentration en dimères l'expression

$$[D] = \frac{[A] + \frac{1}{4K} - \sqrt{\frac{1}{16K^2} + \frac{[A]}{2K}}}{2}. \tag{4}$$

La résolution du problème implique que les valeurs des concentrations $[D]_i$ et $[D]_f$ soient telles que, pour les expériences d'une même série, l'enthalpie de réaction se maintienne constante, quel que soit le degré de dilution.

Ces valeurs des concentrations en dimères sont déterminées par approximations successives en ajustant la constante d'équilibre de façon à obtenir pour l'enthalpie des valeurs aussi rapprochées que possible dans les diverses expériences d'une même série.

TABLEAU I.

Enthalpies et constantes de dimérisation de l'acide trichloracétique (T = 25 °C).
Les valeurs de l'enthalpie sont données en kcal.mol⁻¹.

A. Solvant : C_6H_6. $[A]_i = 0{,}315$ mol.l⁻¹.

V_i (cm³).	V_f (cm³).	Q (cal).	−ΔH pour K = 5.	K = 6,5.	K = 8.
0,5	10	0,304	8,55	8,28	8,18
1	10	0,480	8,29	8,21	8,25
2	10	0,687	8,15	8,23	8,40
2	6	0,461	8,10	8,23	8,50
4	6	0,330	8,05	8,41	8,80

B. Solvant : $C_6H_5CH_3$. $[A]_i = 0{,}33$ mol.l⁻¹.

V_i (cm³).	V_f (cm³).	Q (cal).	−ΔH pour K = 3.
0,5	9,5	0,254	7,47
1	10	0,431	7,38
1,5	10	0,554	7,34
2	10	0,640	7,30

C. Solvant : $C_6H_3(CH_3)_3$. $[A]_i = 0{,}27$ mol.l⁻¹.

V_i (cm³).	V_f (cm³).	Q (cal).	−ΔH pour K = 0,4.	K = 0,6.	K = 1.
2	7,5	0,189	6,81	5,35	4,20
2	6	0,167	6,76	5,33	4,26
4	6	0,143	6,50	5,28	4,40

D. Solvant : $C_6H_4(CH_3)_2$. $[A_i] = 0{,}27$ mol.l⁻¹.

V_i (cm³).	V_f (cm³).	Q (cal).	−ΔH pour K = 1.
1	10	0,204	6,54
1,5	10	0,271	6,37
2	7,5	0,291	6,46
2	6	0,250	6,38

Les valeurs de ΔH obtenues avec les diverses valeurs de K sont présentées, pour le benzène et le mésitylène, dans les colonnes 4, 5 et 6 du tableau I (A et C). Dans le cas des solutions benzéniques, par exemple, on constate que les valeurs de l'enthalpie présentent une stabilité satisfaisante pour une constante d'équilibre prise égale à 6,5 mol⁻¹.l.

Il n'en est plus ainsi pour des valeurs supérieures ou inférieures de la constante d'équilibre : il apparaît alors dans la série des expériences une augmentation ou une diminution de l'enthalpie de dimérisation.

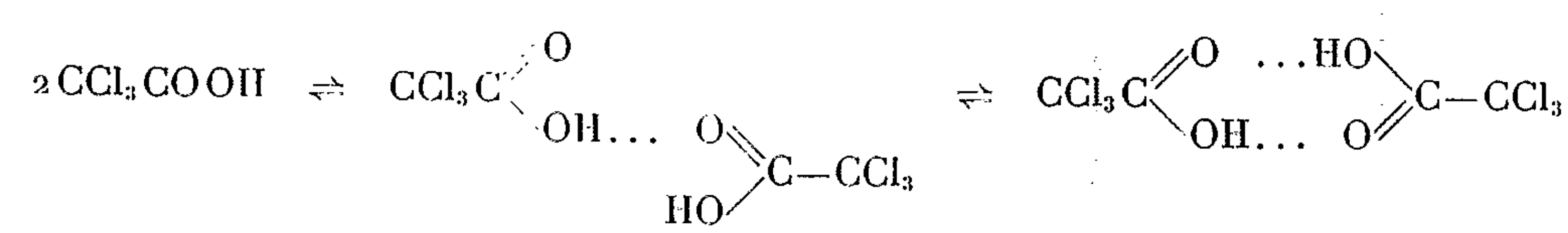
Dans le toluène on détermine de la même manière une valeur de 3 pour la constante de dimérisation; elle est égale à 1 dans le *m*-xylène et 0,6 dans le mésitylène.

Ces valeurs sont du même ordre que celles qui ont été déterminées par d'autres méthodes. De l'effet catalytique des dimères de l'acide trichloracétique sur la chloration des hydrocarbures aromatiques on déduit une valeur de 7 pour la constante de dimérisation dans le benzène et de 2,7 dans le toluène ([2]). La première valeur s'accorde, en outre, avec le résultat obtenu par mesures cryoscopiques dans le benzène ([3]). A partir de la variation des coefficients de partage de l'acide considéré entre l'eau et les hydrocarbures aromatiques, on déduit pour les constantes de dimérisation une valeur de 6 dans le benzène et de 5 dans le toluène ([4]).

Il ressort des résultats que la constante de dimérisation diminue dans la série des homologues du benzène; cet effet est en relation avec la basicité croissante du benzène au mésitylène ([5]). L'affinité des hydrocarbures aromatiques pour les substances électrophiles aurait pour effet de retenir l'acide trichloracétique sous forme de monomère.

Cette affinité explique également la diminution de l'enthalpie de dimérisation de l'acide trichloracétique dans la série des hydrocarbures benzéniques : elle est de 8,3 kcal.mol^{-1} dans le benzène, 7,4 dans le toluène, 6,45 dans le *m*-xylène et 5,3 dans le mésitylène.

On peut supposer aussi que la solvatation de la fonction carboxylique s'oppose à la chélation des dimères dont une fraction resterait sous forme de dimères « ouverts » :



L'intervention de dimères ouverts devrait se manifester dans les valeurs du moment dipolaire de l'acide dans les divers solvants et même dans les constantes diélectriques de ces solutions.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

([1]) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.

([2]) Ch. Paoli, Résultats inédits.

([3]) J. Le Page et J.-C. Jungers, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2471.

([4]) S. Guillerm, Résultats inédits.

([5]) Mlle M.-L. Josien et G. Sourisseau, *voir* D. Hadzi, *Hydrogen Bonding*, Pergamon Press, 1959.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse du C. N. R. S., 35 bis, rue de Turenne, Marseille, 3e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le calcul du transfert de rayonnement en fluorescence X.* Note (*) de M. **Michel Renaud**, présentée par M. Jean Wyart.

La solution générale de l'équation différentielle à laquelle obéit la suite de transferts de rayonnement de fluorescence X qui se produit au sein d'un échantillon de N éléments, sous l'action d'un rayonnement excitateur convenable λ_0, est établie. La formulation mathématique adoptée en prépare le calcul numérique.

Si l'on désigne par :

$L_j^{\pm}(x, \xi)$, la luminance énergétique du plan de cote x, pour le rayonnement λ_j, émis dans la direction ξ, par un échantillon de N éléments, sous l'action d'un rayonnement de longueur d'onde λ_i plus courte que λ_{K_j}, limite d'absorption K de l'élément Z_j;

$\overline{L}_{ij}^{\pm}(x, \xi)$ le coefficient d'émission massique de ce même échantillon pour ces mêmes longueurs d'onde,

nous avons alors montré dans une précédente Note (1), que l'équation différentielle régissant le transfert de rayonnement s'écrit

$$\xi \frac{dL_j^{\pm}(x, \xi)}{dx} = \mu_j L_j^{\pm}(x, \xi) - \overline{L}_{ij}^{\pm}(x, \xi). \tag{1}$$

Comme, en fait, le rayonnement excitateur primaire λ_0 peut induire le spectre de fluorescence X de chaque élément Z_j, sous certaines conditions il y aura plusieurs suites possibles de transferts qui, partant toutes de λ_0, aboutiront toutes à λ_j, mais par des chemins différents. Ainsi, par exemple, si l'on a

$$\lambda_0 < \lambda_{K_{Z_\alpha}} < \lambda_\alpha < \lambda_{K_{Z_\beta}} < \lambda_\beta < \lambda_{K_{Z_j}} < \lambda_j,$$

nous pouvons envisager les suites de transferts

$$\lambda_0 \to \lambda_j, \qquad \lambda_0 \to \lambda_\alpha \to \lambda_j, \qquad \lambda_0 \to \lambda_\beta \to \lambda_j, \qquad \lambda_0 \to \lambda_\alpha \to \lambda_\beta \to \lambda_j.$$

Cette remarque entraîne qu'il nous faut modifier l'écriture de (1), en posant $\overline{L}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}^{\pm}(x, \xi)$ pour le coefficient d'émission massique attaché à la suite de transferts $\lambda_0, \lambda_\alpha, \lambda_\beta, \ldots, \lambda_\nu, \lambda_j$, et en effectuant une sommation sur toutes les suites possibles que nous désignerons par $0 < \alpha < \beta < \ldots < \nu < j$. De cette façon, (1) devient

$$\xi \frac{dL_j^{\pm}(x, \xi)}{dx} = \mu_j L_j^{\pm}(x, \xi) - \sum_{0<\alpha<\beta<\ldots<\nu<j} \overline{L}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}^{\pm}(x, \xi), \tag{1'}$$

équation différentielle linéaire du premier ordre, dont la solution s'écrit

$$L_j^{\pm}(x, \xi) = \sum_{0<\alpha<\beta<\ldots<\nu<j} L_{0\alpha\beta\ldots\nu j}^{\pm}(x, \xi), \tag{2}$$

chaque terme du second membre étant lui-même solution de l'équation différentielle correspondante

$$\frac{d\mathrm{L}^{\pm}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x,\xi)}{dx} = \mu_j \mathrm{L}^{\pm}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x,\xi) - \overline{\mathrm{L}}^{\pm}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x,\xi). \tag{3}$$

Les solutions formelles de (3), données dans une autre Note [2], sont

$$\mathrm{L}^{+}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x,\xi) = \frac{1}{\xi}\int_x^{\infty} d\mathrm{X}\,\overline{\mathrm{L}}^{+}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(\mathrm{X},\xi)\exp\left[-\frac{\mu_j(\mathrm{X}-x)}{\xi}\right] \tag{4}$$

et

$$\mathrm{L}^{-}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x,\xi) = -\frac{1}{\xi}\int_0^{x} d\mathrm{X}\,\overline{\mathrm{L}}^{-}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(\mathrm{X},\xi)\exp\left[-\frac{\mu_j(\mathrm{X}-x)}{\xi}\right]. \tag{5}$$

En désignant par Y la fonction d'Heaviside, égale à o pour $x < 0$, et à $+1$ pour $x > 0$, (4) et (5) s'expriment encore sous forme de produit de convolution

$$\mathrm{L}^{+}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x,\xi) = \frac{1}{\xi}\overline{\mathrm{L}}^{+}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x,\xi) \star (1-\mathrm{Y})\exp\left(\frac{\mu_j x}{\xi}\right), \tag{4'}$$

$$\mathrm{L}^{-}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x,\xi) = -\frac{1}{\xi}\mathrm{Y}\,\overline{\mathrm{L}}^{-}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x,\xi) \star \mathrm{Y}\exp\left(\frac{\mu_j x}{\xi}\right), \tag{5'}$$

Dans [2], il avait été également établi que les coefficients d'émission massiques $\overline{\mathrm{L}}^{\pm}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x,\xi)$, étaient donnés par

$$\overline{\mathrm{L}}^{\pm}_{0j}(x,\xi) = -\tau'_{0j}\left(\frac{\mathrm{E}_0}{4\pi}\right)\exp(\mu'_0 x) \tag{6}$$

et

$$\overline{\mathrm{L}}^{\pm}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x,\xi) = \frac{\tau_{\nu j}}{2}\int_0^1 d\eta\,[\mathrm{L}^{+}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x,\eta) + \mathrm{L}^{-}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x,-\eta)], \tag{7}$$

selon qu'on considère un transfert d'ordre 1, ou d'ordre n plus élevé.

L'examen des expressions (6) et (7) montre qu'elles sont indépendantes de ξ (physiquement ceci traduit l'isotropie de l'émission de fluorescence X au sein de l'échantillon), et en conséquence, l'écriture de (4') et (5') s'en trouve simplifiée

$$\mathrm{L}^{+}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x,\xi) = \frac{1}{\xi}\overline{\mathrm{L}}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x) \star (1-\mathrm{Y})\exp\left(\frac{\mu_j x}{\xi}\right), \tag{4''}$$

$$\mathrm{L}^{-}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x,\xi) = -\frac{1}{\xi}\mathrm{Y}\,\overline{\mathrm{L}}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x) \star \mathrm{Y}\exp\left(\frac{\mu_j x}{\xi}\right). \tag{5''}$$

En utilisant les deux propriétés mathématiques suivantes :

$$(1-\mathrm{Y})f(x) + \mathrm{Y}f(-x) = f(-|x|) \quad \text{pour tout } x,$$
$$\mathrm{Y}f(x) \star (1-\mathrm{Y})g(x) \equiv f(x) \star (1-\mathrm{Y})g(x),$$

et en introduisant (4″) et (5″) dans (7), cette dernière expression devient après rassemblement des termes,

$$\overline{\mathrm{L}}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x) = \frac{\tau_{\nu j}}{2}\int_0^1 \frac{d\eta}{\eta}\mathrm{Y}\,\overline{\mathrm{L}}_{0\alpha\beta\ldots\nu}(x) \star \exp\left(-\frac{\mu_\nu |x|}{\eta}\right). \tag{8}$$

Par application du théorème de Fubini, (8) s'écrit encore

$$(8')\qquad \overline{L}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x) = \frac{\tau_{\nu j}}{2}\int_0^\infty dt\,\overline{L}_{0\alpha\beta\ldots\nu}(t)\int_0^1 \frac{d\eta}{\eta}\exp\left(-\frac{\mu_\nu\,|x-t|}{\eta}\right),$$

où l'on reconnaît dans la dernière intégrale, l'exponentielle-intégrale d'ordre 1 de la classe des « fonctions exponentielles-intégrales » définie par

$$E_n(t) = \int_1^\infty \exp(-ty)\,y^{-n}\,dy = \int_0^1 \exp\left(-\frac{t}{y}\right)y^{n-2}\,dy \qquad (t>0).$$

Ainsi (8′) donne

$$(8'')\qquad \overline{L}_{0\alpha\beta\ldots\nu j}(x) = \frac{\tau_{\nu j}}{2}\,Y\,\overline{L}_{0\alpha\beta\ldots\nu}(x)\star E_1(\mu_\nu\,|x|)$$

et sous cette forme, à l'aide des expressions (4″) et (5″), le problème est aisément résolu.

En effet, par (6) nous avons

$$\overline{L}_{0j}(x) = -\tau'_{0j}\left(\frac{E_0}{4\pi}\right)\exp(\mu'_0 x)$$

et en portant cette valeur dans (8″), nous obtenons

$$(9)\qquad \overline{L}_{0\alpha j}(x) = -\frac{E_0}{4\pi}\,\frac{\tau'_{0\alpha}\tau_{\alpha j}}{2}\,Y\exp(\mu'_0 x)\star E_1(\mu_\alpha\,|x|).$$

De même, on a

$$(10)\qquad \overline{L}_{0\alpha\beta j}(x) = -\frac{E_0}{4\pi}\,\frac{\tau'_{0\alpha}\tau_{\alpha\beta}\tau_{\beta j}}{2^2}\,Y[Y\exp(\mu'_0 x)\star E_1(\mu_\alpha\,|x|)]\star E_1(\mu_\beta\,|x|)$$

et

$$(11)\qquad \overline{L}_{0\alpha\beta\gamma j}(x) = -\frac{E_0}{4\pi}\,\frac{\tau'_{0\alpha}\tau_{\alpha\beta}\tau_{\beta\gamma}\tau_{\gamma j}}{2^3}$$
$$\times\,Y[Y[Y\exp(\mu'_0 x)\star E_1(\mu_\alpha\,|x|)]\star E_1(\mu_\beta\,|x|)]\star E_1(\mu_\gamma\,|x|)$$

et ainsi de suite. Il suffit d'introduire les expressions (9), (10), (11), ..., dans (4″) ou (5″) pour obtenir les solutions cherchées.

Nous aurons alors

$$(12)\qquad L^+_{0j}(x,\xi) = -\frac{1}{\xi}\,\frac{E_0}{4\pi}\,\tau'_{0j}\exp(\mu'_0 x)\star(1-Y)\exp\left(\frac{\mu_j x}{\xi}\right),$$

$$(13)\qquad L^+_{0\alpha j}(x,\xi) = -\frac{1}{\xi}\,\frac{E_0}{4\pi}\,\frac{\tau'_{0\alpha}\tau_{\alpha j}}{2}\,Y\exp(\mu'_0 x)\star E_1(\mu_\alpha\,|x|)\star(1-Y)\exp\left(\frac{\mu_j x}{\xi}\right),$$

$$(14)\qquad L^+_{0\alpha\beta j}(x,\xi) = -\frac{1}{\xi}\,\frac{E_0}{4\pi}\,\frac{\tau'_{0\alpha}\tau_{\alpha\beta}\tau_{\beta j}}{2^2}$$
$$\times\,Y[Y\exp(\mu'_0 x)\star E_1(\mu_\alpha\,|x|)]\star E_1(\mu_\beta\,|x|)\star(1-Y)\exp\left(\frac{\mu_j x}{\xi}\right),$$

$$(15)\qquad L^+_{0\alpha\beta\gamma j}(x,\xi) = -\frac{1}{\xi}\,\frac{E_0}{4\pi}\,\frac{\tau'_{0\alpha}\tau_{\alpha\beta}\tau_{\beta\gamma}\tau_{\gamma j}}{2^3}$$
$$\times\,Y[Y[Y\exp(\mu'_0 x)\star E_1(\mu_\alpha\,|x|)]\star E_1(\mu_\beta\,|x|)]$$
$$\star\,E_1(\mu_\gamma\,|x|)\star(1-Y)\exp\left(\frac{\mu_j x}{\xi}\right),$$

. . . . ,

et les expressions correspondantes

$$(16)\qquad L^-_{0j}(x, \xi) = \frac{1}{\xi}\frac{E_0}{4\pi}\tau'_{0j}\, Y \exp(\mu'_0 x) \star Y \exp\left(\frac{\mu_j x}{\xi}\right),$$

$$(17)\qquad L^-_{0\alpha j}(x, \xi) = \frac{1}{\xi}\frac{E_0}{4\pi}\frac{\tau'_{0\alpha}\tau_{\alpha j}}{2}\, Y[Y \exp(\mu'_0 x) \star E_1(\mu_\alpha |x|)] \star Y \exp\left(\frac{\mu_j x}{\xi}\right),$$

$$(18)\qquad L^-_{0\alpha\beta j}(x, \xi) = \frac{1}{\xi}\frac{E_0}{4\pi}\frac{\tau'_{0\alpha}\tau_{\alpha\beta}\tau_{\beta j}}{2^2}$$
$$\times Y[Y[Y \exp(\mu'_0 x) \star E_1(\mu_\alpha |x|)] \star E_1(\mu_\beta |x|)] \star Y \exp\left(\frac{\mu_j x}{\xi}\right),$$

....

Finalement, d'après (2), les solutions les plus générales de l'équation de transfert s'écriront

$$(19)\qquad L^-_j(x, \xi) = \sum_{0<\alpha<\ldots<\nu<j} -\frac{1}{\xi}\frac{E_0}{4\pi}\frac{\tau'_{0\alpha}\tau_{\alpha\beta}\ldots\tau_{\nu j}}{2^{n-1}}$$
$$\times Y[Y[Y[\ldots[Y \exp(\mu'_0 x) \star E_1(\mu_\alpha |x|)]$$
$$\star E_1(\mu_\beta |x|)] \star \ldots] \star E_1(\mu_\nu |x|) \star (1 - Y) \exp\left(\frac{\mu_j x}{\xi}\right)$$

et

$$(20)\qquad L^-_j(x, \xi) = \sum_{0<\alpha<\ldots<\nu<j} \frac{1}{\xi}\frac{E_0}{4\pi}\frac{\tau'_{0\alpha}\tau_{\alpha\beta}\ldots\tau_{\nu j}}{2^{n-1}}$$
$$\times Y[Y[Y[\ldots[Y \exp(\mu'_0 x) \star E_1(\mu_\alpha |x|)]$$
$$\star E_1(\mu_\beta |x|)] \star \ldots] \star E_1(\mu_\nu |x|)] \star Y \exp\left(\frac{\mu_j x}{\xi}\right).$$

Pour obtenir la luminance de la surface de l'échantillon recevant le rayonnement excitateur λ_0, il faut faire $x = 0$ dans (19), et pour celle de l'autre surface, il suffit de faire $x = e$ dans (20).

Ainsi, non seulement l'utilisation du produit de convolution nous permet d'obtenir aisément la valeur des luminances à la surface de l'échantillon, pour un nombre quelconque N d'éléments constitutifs de cet échantillon, mais comme l'a remarqué J. Bonitzer [3], les expressions (19) et (20) sont susceptibles d'être calculées numériquement. En effet, si l'on applique la transformation de Fourier à ces fonctions, d'après les propriétés du produit de convolution, (19) et (20) se transforment en somme de produits simples de transformées de Fourier. Chacune d'elles peut alors être calculée numériquement sans trop de difficultés, tout du moins pour les transferts d'ordre au plus égal à 4 et il est ensuite possible de revenir aux expressions d'origine.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

([1]) M. RENAUD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3086.
([2]) M. RENAUD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3837.
([3]) J. BONITZER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3383.

(*Laboratoire de Chimie physique, Centre d'Orsay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le calcul du transfert de rayonnement en fluorescence X. Formules pour le calcul numérique.* Note (*) de M. **Jacques Bonitzer**, présentée par M. Jean Wyart.

Les expressions générales données par M. Renaud (1) pour la luminance du rayonnement émergent en fluorescence X permettent un calcul relativement simple des composantes du troisième et même du quatrième ordre (résultant respectivement de trois et quatre transferts).

1. Notations. — Nous utiliserons les notations de [(1), (2), (3)] et, en outre, les suivantes, utiles pour le calcul et la présentation des résultats :

a. Soit deux indices quelconques r et s (pouvant prendre les valeurs α, β, ..., j)

$$\tau_{rs} = \mu_r k_{rs}.$$

Les k_{rs} représentent les fractions du rayonnement r absorbé transformées en rayonnement s. Ils sont donc inférieurs à l'unité. En outre,

$$\tau'_{0\alpha} = \mu'_0 k_{0\alpha}.$$

b.

$$\begin{cases} -\dfrac{\mu'_0}{\mu_r} = m_r^0, \qquad \dfrac{\mu''_j}{\mu_r} = m_r^j, \qquad \dfrac{\mu_r}{\mu_s} = m_s^r \qquad (r, s = \alpha, \beta, \ldots), \\ -\dfrac{\mu''_j}{\mu'_0} = m_0^j. \end{cases}$$

2. Transformées de Fourier. — Nous utiliserons la transformée de Fourier de $f(x)$ définie par

$$\varphi(\omega) = \mathcal{F} f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2i\pi\omega x} f(x)\, dx$$

de sorte que

$$f(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\omega)\, d\omega.$$

Les fonctions intervenant dans les calculs étant toutes positives et sommables, l'emploi des transformées de Fourier est sans aucune difficulté.

Nous utilisons les transformées de Fourier suivantes :

$$\mathcal{F}\, Y e^{\mu'_0 x} = \frac{1}{-\mu'_0 + 2i\pi\omega} \qquad (\mu'_0 < 0), \tag{1}$$

$$\mathcal{F}\,(1 - Y) e^{\mu''_j x} = \frac{1}{\mu''_j - 2i\pi\omega} \qquad (\mu''_j > 0), \tag{2}$$

$$\mathcal{F}\, E_1(\mu_r |x|) = \frac{1}{\pi\omega} \operatorname{arctg} \frac{2\pi\omega}{\mu_r}, \tag{3}$$

$$\mathcal{F}[Y E_1(\mu_r |x|)] = \frac{1}{2i\pi\omega} \operatorname{Log}\left(1 - \frac{2i\pi\omega}{\mu_r}\right), \tag{4}$$

$$\mathcal{F}[(1 - Y) E_1(\mu_r |x|)] = \frac{-1}{2i\pi\omega} \operatorname{Log}\left(1 - \frac{2i\pi\omega}{\mu_r}\right). \tag{5}$$

[Dans (3), (4) et (5), les déterminations de arctg et Log sont celles qui s'annulent par $\omega = 0$.]

3. Définition de fonctions. — Nous utiliserons certaines fonctions spéciales, que nous désignerons par des notations symboliques où interviendront les indices suivants : a, représentant 0 ou j; r, s, t, ..., représentant l'un des indices α, β, γ, ... Nous posons

$$(6)\qquad \Psi^{\cdot}_{rs}(m^a) = \frac{1}{m^a_r}\operatorname{Log}(1+m^a_r)\,\frac{1}{m^a_s}\operatorname{Log}(1+m^a_s) + \frac{1}{m^r_s}\int_0^1 \frac{x}{1+m^a_r x}\operatorname{Log}\left(1+\frac{m^r_s}{x}\right)dx$$

(Puisque $m^r_s = m^a_s/m^a_r$, $\Psi^{\cdot}$ est une fonction de deux arguments seulement.) $\Psi^{\cdot}$ interviendra dans le calcul des composantes du troisième et du quatrième ordre. Pour ces dernières, on définit en outre

$$(7)\qquad \Phi_{rst}(m^a) = \frac{1}{\pi m^a_r m^a_s m^a_t}\int_0^\infty \frac{2}{x^3}\operatorname{arctg}(m^a_r x)\operatorname{arctg}(m^a_s x)\operatorname{arctg}(m^a_t x)\frac{dx}{1+x^2},$$

$$(8)\qquad \Phi^r_{st}(m^a) = \frac{1}{\pi m^a_r m^a_s m^a_t}\int_0^\infty \frac{1}{x^2}\operatorname{Log}[1+(m^a_r)^2x^2]\operatorname{arctg}(m^a_s x)\operatorname{arctg}(m^a_t x)\frac{dx}{1+x^2},$$

$$(9)\qquad \Phi^{rs}_t(m^a) = \frac{1}{\pi m^a_r m^a_s m^a_t}\int_0^\infty \frac{1}{2x^3}\quad \operatorname{Log}[1+(m^a_r)^2x^2]$$
$$\times \operatorname{Log}[1+(m^a_s)^2x^2]\operatorname{arctg}(m^a_t x)\frac{dx}{1+x^2},$$

$$(10)\qquad X_{rst}(m^a) = \Phi_{rst}(m^a) + \Phi^{rt}_s(m^a) + \Phi^t_{rs}(m^a) - \Phi^r_{st}(m^a).$$

4. Produits de convolution. — Nous utiliserons les relations de convolution suivantes, applicables à des fonctions *positives* sommables quelconques f, g, h, ou plus particulièrement aux fonctions exponentielles et exponentielles-intégrales :

$$(11)\qquad \mathcal{F}(f\star g) = \mathcal{F}f\,\mathcal{F}g,$$

$$(12)\qquad [Yf\star g]_{x=0} = [f\star(1-Y)g]_{x=0} = \int_0^\infty f(u)\,g(-u)\,du,$$

$$(13)\qquad [Y e^{\mu'_0 x}\star E_1(\mu_r|x|)]_{x=0} = -\frac{1}{\mu'_0}\operatorname{Log}(1+m^0_r),$$

$$(14)\qquad [(1-Y)e^{\mu''_j x}\star E(\mu_r|x|)]_{x=0} = \frac{1}{\mu''_j}\operatorname{Log}(1+m^j_r),$$

$$(15)\qquad Y[Y e^{\mu'_0 x}\star E_1(\mu_r|x|)] = -\frac{1}{\mu'_0}\operatorname{Log}(1+m^0_r)\,Y e^{\mu'_0 x} + Y e^{\mu'_0 x}\star Y E_1(\mu_r|x|),$$

$$(16)\qquad (1-Y)[(1-Y)e^{\mu''_j x}\star E_1(\mu_r|x|)]$$
$$= \frac{1}{\mu''_j}\operatorname{Log}(1+m^j_r)(1-Y)e^{\mu''_j x} + (1-Y)E_1(\mu_r|x|)\star(1-Y)e^{\mu''_j x},$$

$$(17)\qquad Y e^{\mu'_0 x}\star(1-Y)e^{\mu''_j x} = \frac{1}{\mu''_j - \mu'_0}[Y e^{\mu'_0 x} + (1-Y)e^{\mu''_j x}].$$

Enfin, si $h \geqq f$,

$$h \star g \geqq f \star g. \tag{18}$$

En particulier,

$$f \star g \geqq \mathrm{Y} f \star g. \tag{19}$$

5. Composantes du troisième ordre. — La composante du troisième ordre est [*voir* (1), relation (14)] :

$$\mathrm{L}^{+}_{0\alpha\beta j}(x, \xi) = -\frac{1}{\xi}\frac{\mathrm{E}_0}{4\pi}\frac{\tau'_{0\alpha}\tau_{\alpha\beta}\tau_{\beta j}}{4} \times \{ \mathrm{Y}[\mathrm{Y}\, e^{\mu'_0 x} \star \mathrm{E}_1(\mu_\alpha \,|\, x \,|)] \star \mathrm{E}_1(\mu_\beta \,|\, x \,|) \star (1-\mathrm{Y})\, e^{\mu''_j x} \}. \tag{20}$$

En appliquant (15) ci-dessus, on transforme l'expression entre accolades en une somme de deux termes.

$$-\frac{1}{\mu'_0}\mathrm{Log}(1 + m^0_\alpha)\,\mathrm{Y}\, e^{\mu'_0 x} \star \mathrm{E}_1(\mu_\beta \,|\, x \,|) \star (1-\mathrm{Y})\, e^{\mu''_j x} + \ldots$$
$$+ \mathrm{Y}\, e^{\mu'_0 x} \star \mathrm{Y}\mathrm{E}_1(\mu_\alpha \,|\, x \,|) \star \mathrm{E}_1)\, \mu_\beta \,|\, x \,|) \star (1-\mathrm{Y})\, e^{\mu''_j x}.$$

Il faut calculer la valeur de cette expression pour $x = 0$. La valeur du premier terme se déduit directement des relations (17), (13) et (14) ci-dessus, tandis que le second est exprimé, en passant par la transformée de Fourier, sous forme de l'intégrale simple

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{-\mu'_0 + 2i\pi\omega}\,\frac{1}{2i\pi\omega}\,\mathrm{Log}\left(1 + \frac{2i\pi\omega}{\mu_\alpha}\right)\frac{1}{\pi\omega}\,\mathrm{arctg}\,\frac{2\pi\omega}{\mu_\beta}\,\frac{1}{\mu''_j - 2i\pi\omega}\,d\omega.$$

On obtient une expression réelle de cette intégrale, aisément calculable sur machine, en décomposant arctg $(2\pi\omega/\mu_\beta)$ en une différence de logarithmes imaginaires, puis en transformant les deux termes ainsi obtenus par la méthode des résidus appliquée sur deux contours différents, enfin, par un changement de variable. On obtient, tous calculs faits,

$$\mathrm{L}^{+}_{0\alpha\beta j}(0, \xi) = \frac{1}{\xi}\frac{\mathrm{E}_0}{4\pi}k_{0\alpha}k_{\alpha\beta}k_{\beta j}\frac{1}{1 + m^j_0}\mathrm{F}_{0\alpha\beta j}, \tag{21}$$

avec

$$\mathrm{F}_{0\alpha\beta j} = \frac{1}{4}\left[\frac{1}{m^0_\alpha}\mathrm{Log}(1 + m^0_\alpha)\,\frac{1}{m^j_\beta}\mathrm{Log}(1 + m^j_\beta) + \Psi_{\beta\alpha}(m^0) + \Psi_{\alpha\beta}(m^j)\right]. \tag{22}$$

L'expression (21) est équivalente à celles de J. Sherman (4) avec la correction du coefficient 1/4 signalée par M. Renaud (2).

6. Composantes du quatrième ordre. — Un calcul analogue, après application de la relation (12) à l'expression de $\mathrm{L}^{+}_{0\alpha\beta\gamma j}(0, \xi)$, [*cf.* (1), éq. (15)] conduit à l'expression

$$\mathrm{L}^{+}_{0\alpha\beta\gamma j}(0, \xi) = \frac{1}{\xi}\frac{\mathrm{E}_0}{4\pi}k_{0\alpha}k_{\alpha\beta}k_{\beta\gamma}k_{\gamma j}\frac{1}{1 + m^j_0}\mathrm{F}_{0\alpha\beta\gamma j}, \tag{23}$$

avec

$$(24)\quad F_{0\alpha\beta\gamma j} = \frac{1}{8}\left\{ X_{\alpha\beta\gamma}(m^0) + X_{\gamma\beta\alpha}(m^j) + \frac{1}{m_\alpha^0}\operatorname{Log}(1+m_\alpha^0)[\Psi_{\gamma\beta}(m^0) + \Psi_{\beta\gamma}(m^j)] + \ldots \right.$$
$$\left. + \frac{1}{m_\gamma^j}\operatorname{Log}(1+m_\gamma^j)[\Psi_{\beta\alpha}(m^0) + \Psi_{\alpha\beta}(m^j)]\right\}.$$

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) M. RENAUD, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3379.

(2) M. RENAUD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3086.

(3) M. RENAUD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3837.

(4) J. SHERMAN, *Spectr. Acta*, 7, 1955, p. 283.

(*Laboratoire Central des Ponts et Chaussées,*
58, boulevard Lefebvre, Paris, 15e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres ultrasonores de solutions d'acide désoxyribonucléique : mise en évidence d'une fréquence caractéristique.* Note (*) de MM. **Robert Litzler** et **Roger Cerf**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Spectres ultrasonores de deux solutions d'acide désoxyribonucléique natif montrant un maximum de l'absorption spécifique en fonction de la fréquence. Les fréquences caractéristiques sont dans l'ordre inverse des masses moléculaires. Les observations sont compatibles avec une résonance des macromolécules.

Il a été observé récemment que certaines molécules en chaînes, par exemple les dérivés vinyliques, présentent en solution une anomalie dans leur spectre d'absorption ultrasonore. A une fréquence bien définie l'absorption spécifique $\alpha_{sp} = (\alpha - \alpha_0)/\alpha_0$ (où α représente l'absorption de la solution et α_0 celle du solvant) diminue brusquement [(1), (2)].

Il a été également constaté que l'absorption ultrasonore est sensible à la morphologie de la molécule. Ainsi, aux deux formes que présentent les polypeptides en solution — hélice rigide et pelote statistique — correspondent des spectres ultrasonores différents (3).

Nous avons entrepris une étude analogue sur l'acide désoxyribonucléique (D N A), et nous avons observé sur la forme native une anomalie nouvelle. L'absorption spécifique passe ici par un maximum lorsque la fréquence N varie, et présente par conséquent le comportement qu'on pourrait attendre pour un phénomène de résonance (4).

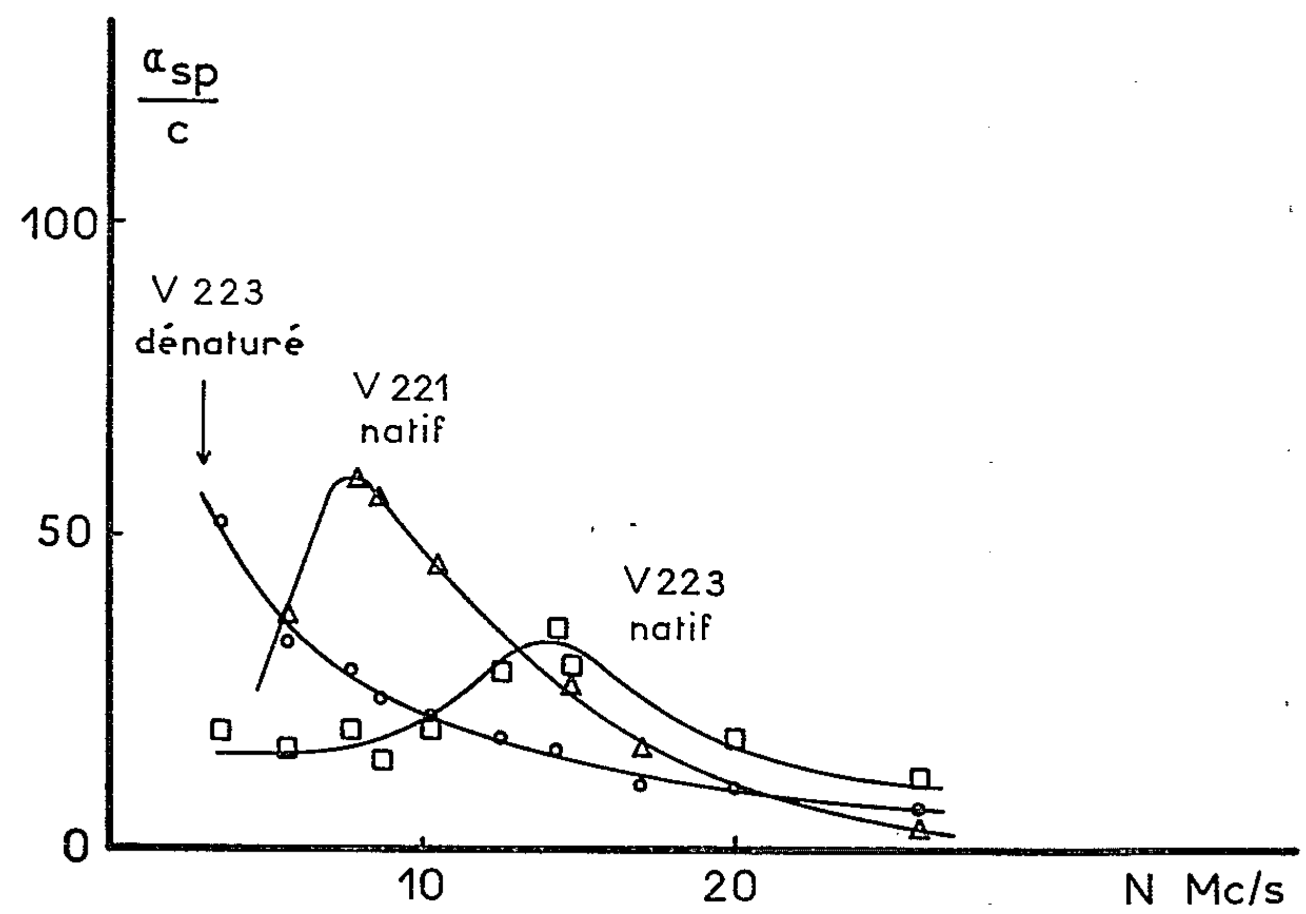
Les mesures d'absorption ont été effectuées à l'aide d'un interféromètre ultrasonore à deux transducteurs. Cet appareil permet de mesurer le coefficient d'absorption d'un liquide à des fréquences différentes des harmoniques des transducteurs et réalise par suite une spectroscopie continue (1); lorsque le liquide absorbe peu, les mesures effectuées dans ces conditions présentent un avantage particulier, sans lequel les résultats qui suivent n'eussent pas été obtenus ; en effet, toutes choses égales d'ailleurs, la tension électrique entre les électrodes du transducteur récepteur varie d'autant plus vite en fonction de la distance émetteur-récepteur que la fréquence diffère davantage d'une fréquence de résonance des transducteurs (5).

Le DNA, que nous devons à M. J. Pouyet, (Service de Biologie du C. R. M.), a été extrait de thymus de veau par la méthode au détergent (6); deux produits, désignés V 221 et V 223, de masses moléculaires moyennes en poids respectivement égales à $6{,}7.10^6$ et $3{,}1.10^6$, ont été dissous dans une solution aqueuse de chlorure de sodium et de citrate de sodium 0,2 M, et présentent alors la forme de double hélice ; les concentrations c des deux produits étaient respectivement égales à 0,29 et 0,683 g/100 ml. En outre, une solution du produit V 223, répondant aux

mêmes caractéristiques que la précédente, a été portée à 95°C pendant 35 mn de manière à dénaturer le DNA.

Toutes les mesures ultrasonores ont été effectuées à la température de 5°C à pH 7 ; les solutions n'ont été au contact que de verre et de platine. On a vérifié que les solvants ne présentent aucune variation du rapport α/N^2 dans le domaine de fréquence exploré (3-26 Mc/s).

Outre la modification d'absorption consécutive à la dénaturation, la figure fait apparaître pour les produits natifs un maximum de l'absorption respectivement à 8 et 14 Mc/s. La fréquence caractéristique du DNA (fréquence d'absorption maximale) est par conséquent d'autant plus basse



que la masse moléculaire est plus élevée. Il faut noter que la masse moléculaire n'est pas le seul paramètre susceptible de différer pour les deux produits natifs. Des coupures dues à une action enzymatique peuvent exister le long de la chaîne phosphodiester, et se présenter avec une densité différente pour les deux produits, dont, par surcroît, la polydispersité n'est vraisemblablement pas la même.

Les réserves précédentes ne diminuent en rien le caractère remarquable des spectres ultrasonores du DNA : pour la première fois une macromolécule en solution fournit un spectre caractéristique d'un phénomène de résonance ; simultanément, et contrairement à ce qui avait été observé jusqu'ici pour les autres polymères ([2]), la variation de la fréquence caractéristique avec la masse moléculaire est compatible avec l'hypothèse d'une résonance de la molécule.

Il faut noter qu'une macromolécule peut effectivement présenter des modes de vibration en torsion dans la bande de fréquence envisagée ici; de tels modes pourraient avoir été excités dans nos expériences.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) R. CERF, R. ZANA et S. CANDAU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 681.

(2) S. CANDAU, R. ZANA et R. CERF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2229.

(3) R. ZANA, S. CANDAU et R. CERF, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 869.

(4) R. ZANA (Communication personnelle) avait obtenu pour un polyglutamate de sodium sous la forme hélice un point expérimental indiquant une diminution de l'absorption ultrasonore à basse fréquence. Cette donnée avait toutefois été jugée trop isolée pour figurer dans la publication mentionnée (3).

(5) R. CERF, *Acustica* (sous presse).

(6) F. R. N. KAY, N. S. SIMMONS et A. L. DOUNCE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1724.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la réduction électrochimique des bioxydes de manganèse variété γ.* Note (*) de MM. **Philippe Brouillet**, **Alfred Grund**, **Fernand Jolas** et **Robert Mellet**, présentée par M. Georges Chaudron.

En considérant que la réduction électrochimique des « bioxydes de manganèse variété γ » est régie par la diffusion des protons à l'intérieur du réseau cristallin, il est possible de calculer les relations entre le temps, l'intensité du courant et les variations de tension présentées par l'électrode. Ces relations ont été confirmées par des expériences réalisées sous conditions intensiostatiques ou potentiostatiques.

Si l'on admet la formule de constitution des « bioxydes de manganèse variété γ », précisée dans la Note précédente, la réduction électrochimique de ces composés se traduit initialement par l'évolution continue du degré de réduction, d'une valeur n_0 vers une valeur plus élevée n. En ne tenant pas compte de l'eau liée au bioxyde de manganèse variété γ, cette transformation s'écrit

$$Mn^{IV}_{(1-n_0)}Mn^{III}_{n_0}O_{(2-n_0)}(OH)_{n_0} + (n-n_0)\,H^+ + (n-n_0)\,e^- \rightarrow Mn^{IV}_{(1-n)}Mn^{III}_{n}O_{(2-n)}(OH)_{n},$$
$$\text{avec} \quad 0 < n_0 < n \leq 1.$$

Les protons en provenance de la solution pénétreraient dans le réseau cristallin, alors que les électrons apportés par le circuit extérieur assureraient le changement de valence d'un nombre équivalent de Mn^{IV} en Mn^{III}. Si l'on considère que les électrons peuvent ensuite se mouvoir librement dans la phase solide, seule l'accumulation des protons dans les couches superficielles du réseau cristallin engendre un processus de diffusion. En accord avec une hypothèse déjà avancée par d'autres auteurs [1], la vitesse de la réaction électrochimique serait régie par la diffusion des protons à partir des couches superficielles vers les couches profondes du réseau cristallin.

Les variations η de la tension d'une électrode de bioxyde de manganèse variété γ seront dues en conséquence aux variations de la concentration C_s en protons des couches superficielles du réseau cristallin. Or, de travaux récents [2], on peut déduire qu'il existe une relation linéaire entre les variations de tension η et les variations de la concentration superficielle en protons C_s.

D'autre part, les lois de Fick et de Faraday permettent de calculer la concentration C_s en protons présents à tout instant T à la surface du réseau cristallin, en fonction de la densité de courant J (T) qui traduit la vitesse de la réaction. On peut ainsi calculer les évolutions en fonction du temps T de la surtension η et de la densité de courant apparente J. Les relations

s'expriment de façon différente selon les conditions électriques qu'on impose à l'électrode :

1° Conditions intensiostatiques : $(\partial J/\partial T) = 0$,

$$\eta = -0{,}69.10^{-4}\frac{J}{S\sqrt{D}}\sqrt{T}; \tag{1}$$

2° Conditions intensiocinétiques : $(\partial J/\partial T) = \text{Cte}$,

$$\eta = -0{,}458.10^{-4}\frac{\Delta J}{\Delta T}\frac{T^{\frac{3}{2}}}{S\sqrt{D}}; \tag{2}$$

3° Conditions potentiostatiques : $(\partial \eta/\partial T) = 0$,

$$J = -0{,}923.10^{4}\eta\frac{S\sqrt{D}}{\sqrt{T}}; \tag{3}$$

4° Conditions potentiocinétiques : $(\partial \eta/\partial T) = \text{Cte}$,

$$J = -1{,}846.10^{4}\frac{\Delta\eta}{\Delta T}S\sqrt{D}.\sqrt{T}, \tag{4}$$

avec :

η, surtension présentée par l'électrode;

J, densité de courant apparente;

T, temps;

S, rapport de la surface réactive à la surface apparente;

$\Delta J/\Delta T$, $\Delta\eta/\Delta T$, programme de variation de la densité de courant ou de la surtension;

D, coefficient de diffusion du proton dans le réseau du bioxyde de manganèse variété γ.

Ces relations, établies pour une électrode plane, théoriquement d'épaisseur infinie, supposent en outre que la phase solide soit stable vis-à-vis de l'électrolyte et que les variations de pH soient négligeables durant l'expérience. Nous avons tenté de satisfaire ces conditions en réalisant, pendant un temps court, les réductions cathodiques en milieu tamponné pH 9,25 sur des couches minces de bioxyde de manganèse variété γ déposées par électrolyse sur un support en platine.

Si l'on impose à l'électrode des conditions intensiostatiques, l'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant à condition toutefois de tenir compte de l'influence de la charge de la double couche électrochimique. Dans ces conditions, la relation (1) s'écrit :

$$\eta = -0{,}69.10^{-4}\frac{J}{S\sqrt{D}}\left[\sqrt{T} - 0{,}886\frac{\sqrt{T}}{X}(1 - e^{X^2}\text{erfc}X)\right], \tag{5}$$

$$\text{avec}\quad X = 1{,}64.10^{4}\frac{S\sqrt{D}}{C_d}\sqrt{T},$$

où C_d représente la capacité de la double couche par unité de surface apparente.

Les inconnues de cette relation (5), le produit $S\sqrt{D}$ et la capacité C_d, sont déduites de l'enregistrement expérimental de η en fonction du temps. Calculée ainsi, la courbe des variations de η en fonction du temps est en accord (*fig.* 1) avec la courbe expérimentale.

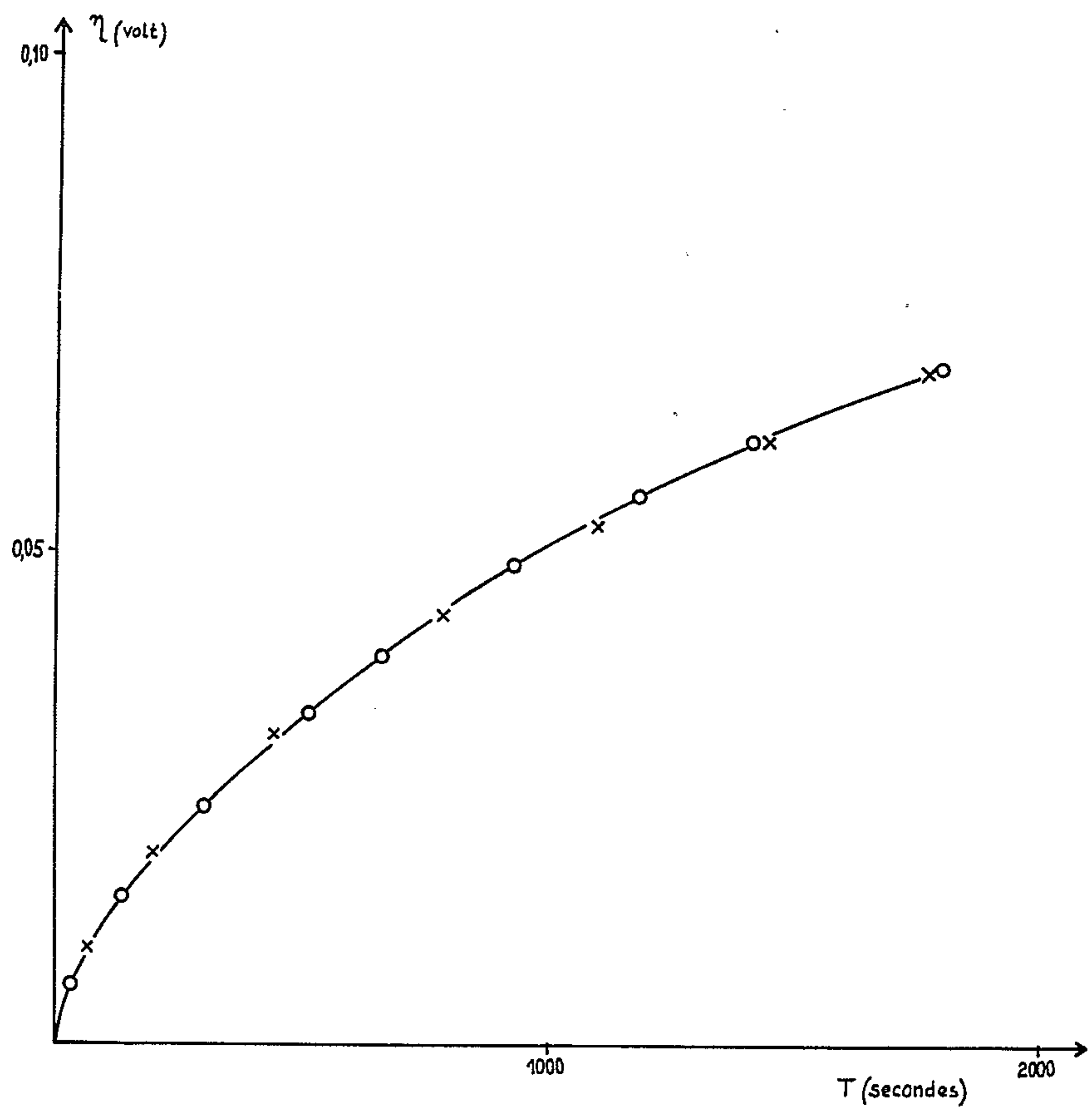


Fig. 1. — Variations de la surtension η d'une électrode de bioxyde de manganèse variété γ ($n_0 \simeq 0,2$) sous conditions intensiostatiques ($J = 5.10^{-5}$ A.cm^{-2}).

O——O courbe expérimentale;
×——× courbe calculée.

Dans le cas de conditions imposées potentiostatiques, l'influence de la double couche peut être négligée car le temps de charge est négligeable devant la durée de l'expérience. La détermination du produit $S\sqrt{D}$ d'après l'enregistrement expérimental de J en fonction du temps permet de calculer, d'après la relation (3), la courbe des variations de la densité de courant apparente en fonction du temps. La figure 2 révèle un accord excellent entre les courbes calculée et expérimentale.

Ces différentes méthodes permettent d'accéder au produit $S\sqrt{D}$ caractéristique de l'électrode de bioxyde de manganèse étudiée. La valeur de ce produit est de l'ordre de 2 à 4.10^{-6} cm.s$^{-1/2}$. La connaissance de la surface réactive, difficilement accessible, permettrait le calcul du coefficient de diffusion des protons à l'intérieur du réseau cristallin.

L'accord réalisé entre les courbes calculées et expérimentales semble confirmer que la vitesse de la réduction électrochimique des bioxydes de manganèse variété γ est effectivement régie par la diffusion des protons à partir des couches superficielles vers les couches profondes du réseau cristallin.

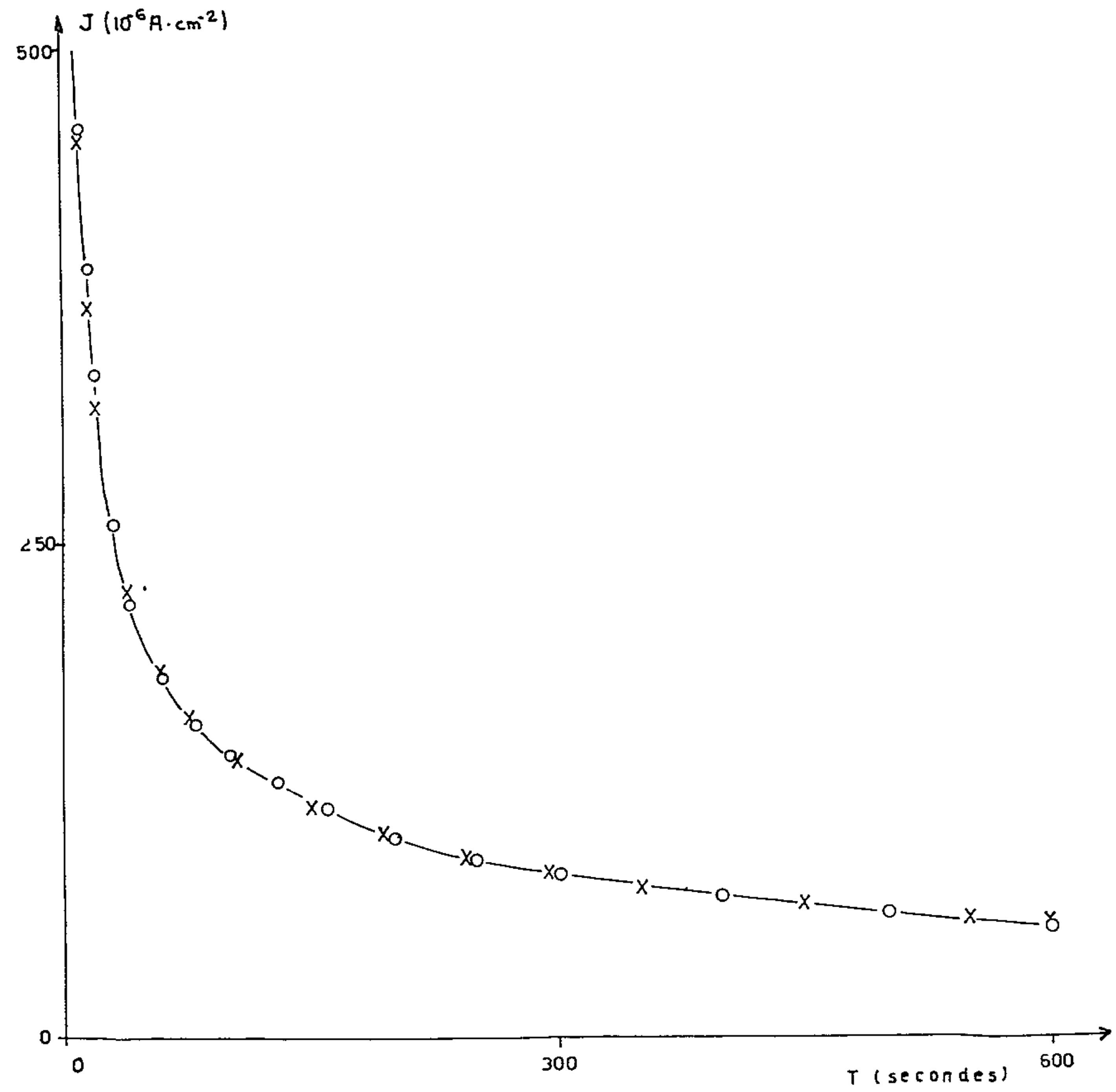


Fig. 2. — Variations de la densité de courant J
sur une électrode de bioxyde de manganèse variété γ ($n_0 \simeq 0,2$)
sous conditions potentiostatiques ($\eta = -4,2.10^{-2}$ V).
O——O courbe expérimentale;
×——× courbe calculée.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) J.-J. COLEMAN, *Trans. Electrochem. Soc.*, 90, 1946, p. 545; A. B. SCOTT, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 941.

(2) H. BODE, A. SCHMIER et D. BERNDT, *Z. Elektrochem.*, 66, 1962, p. 586.

(*Laboratoires de la Société Les Piles Wonder,*
77, *rue des Rosiers, Saint-Ouen* (*Seine.*).

ÉLECTROCHIMIE. — *Conception et étude électrochimique d'un modèle élémentaire d'électrode poreuse à triple contact.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay**, **Guy Bronoël** et **Eugène Levart**, présentée par M. Georges Champetier.

Après avoir défini les caractéristiques d'une électrode monotubulaire pour qu'elle puisse servir de modèle élémentaire à une électrode poreuse à triple contact, on en décrit la réalisation. Une étude électrochimique de ce modèle, rendue possible par l'emploi de la radiographie X, met en évidence l'influence de la polarisation sur les propriétés interfaciales du système Ag/KOH/O_2.

Les électrodes poreuses, en particulier celles dites à triple contact, utilisées couramment dans les piles à combustible, se caractérisent par une structure complexe qui rend incertaine l'analyse des processus dont elles sont le siège. Par exemple, il est très vraisemblable que les performances de ces électrodes sont fortement influencées par des phénomènes capillaires dont l'observation est difficile. D'autre part, l'interprétation des résultats des mesures électrochimiques ne peut être donnée que dans le cas d'électrodes de caractéristiques géométriques bien connues. Afin d'essayer d'expliquer le comportement de ces électrodes, il est donc indispensable d'avoir recours à un modèle simplifié, approprié, permettant à la fois une approche théorique et des vérifications expérimentales.

Si l'on considère une propriété macroscopique particulière d'un corps poreux, il est généralement possible d'en rendre compte, avec une approximation suffisante, en faisant correspondre à sa structure désordonnée, une structure poreuse ordonnée. Cette dernière, dans le cas le plus simple, sera constituée par un réseau de pores cylindriques de section et d'orientation identiques ([3]). Le diamètre d'un canal constitutif de ce réseau sera égal au diamètre moyen des pores de la structure initiale, sa longueur étant par exemple égale à la longueur moyenne développée de ces pores.

L'étude de ce réseau modèle peut ensuite se ramener facilement à l'étude d'un de ses éléments. Toutefois, comme la réalisation et l'étude directe d'un tube de dimensions microscopiques sont difficiles, une électrode cylindrique plus grande sera en général choisie [([1]) à ([5])]. Un tel modèle, s'il apporte d'utiles simplifications, doit néanmoins reproduire les phénomènes intervenant dans les électrodes poreuses. Par conséquent, il est indispensable, dans le cas des électrodes à triple contact, que le modèle soit suffisamment petit pour que non seulement les effets mécaniques de la capillarité soient évidents, mais que de plus, comme dans les micropores, toute la surface gaz/électrolyte soit entièrement soumise aux forces capillaires. Le ménisque obtenu dans ce tube aura alors la même forme que celui existant dans des pores de diamètres considérablement plus petits. Enfin, le rapport de la longueur au diamètre pour ce modèle doit être semblable à celui existant dans le réseau ordonné.

Il ne semble pas que les modèles d'électrodes à triple contact, utilisés jusqu'à maintenant par certains auteurs [(4) à (6)], remplissaient ces conditions. Ceci est sans doute dû essentiellement à la difficulté d'observation de la position et de la forme du ménisque dans un tube métallique capillaire. Il a été indiqué récemment (7) que la radiographie X était un auxiliaire très précieux, dans l'étude d'électrodes poreuses. Dans la présente note on montre que cette technique permet, par l'observation de la position et de la forme du ménisque, l'étude des électrodes modèles prédédemment définies. Cependant, des images radiographiques bien contrastées montrant nettement les limites de séparation des trois phases en présence ne peuvent être obtenues que si certaines conditions expérimentales sont remplies. En particulier, compte tenu des absorptions du rayonnement dans la phase électrolytique et dans les parois métalliques traversées, l'épaisseur de ces dernières ne doit jamais dépasser quelques microns.

Des tubes aussi minces ne peuvent évidemment être réalisés par des moyens classiques d'usinage. La seule méthode applicable consiste à déposer, sur les parois internes d'un tube support transparent aux rayons X, une mince couche métallique. Pour l'étude décrite à titre d'exemple dans cette Note, des électrodes capillaires d'argent ont été métallisées par voie chimique.

Les capillaires choisis comme support sont fabriqués par étirage d'un tube de verre. Une sélection dimensionnelle permet de ne retenir que les échantillons parfaitement cylindriques. Leur diamètre intérieur est de 0,2 mm, leur longueur de 50 mm et l'épaisseur de leur paroi ne dépasse pas 0,1 mm. Le dépôt d'argent adhère parfaitement au support, son épaisseur est de l'ordre de quelques microns et sa surface est relativement rugueuse mais ne présente pas de discontinuités marquées. Sa résistance prise entre les extrémités du tube ne dépasse pas quelques dixièmes d'ohm.

La cellule électrolytique utilisée (*fig.* 1) est composée de deux compartiments réunis par le capillaire. Le compartiment inférieur, rempli d'une solution de KOH 5 N, contient une contre-électrode et une électrode de comparaison. Le compartiment supérieur communique avec un réservoir d'oxygène permettant de maintenir le niveau de l'électrolyte dans le champ d'observation. Les essais sont conduits à une température voisine de 20°C.

A l'aide d'un potentiostat, nous avons fait varier la polarisation, par paliers successifs, dans le sens cathodique, puis dans le sens anodique. La durée de chacun des paliers était d'environ 2 mn, ce qui permettait l'établissement d'un état stationnaire, pendant lequel étaient pris les clichés. Les radiographies obtenues montrent des variations importantes de l'angle de raccordement du ménisque à la paroi.

Des diagrammes exprimant les variations de l'angle de raccordement en fonction de la tension de l'électrode ont été établis. Une courbe caractéristique est représentée sur la figure 2. Elle se caractérise par la présence d'un maximum très accentué, situé dans le domaine anodique (E_h voisin de + 300 mV) et d'une portion de forme parabolique couvrant le domaine cathodique et une partie du domaine anodique. Cette dernière comporte un minimum situé systématiquement entre $E_h = -50$ mV et $E_h = -150$ mV. Signalons enfin que pour de fortes polarisations cathodiques ($E_h < -0,5$ V environ) la dispersion des valeurs d'angles augmente considérablement.

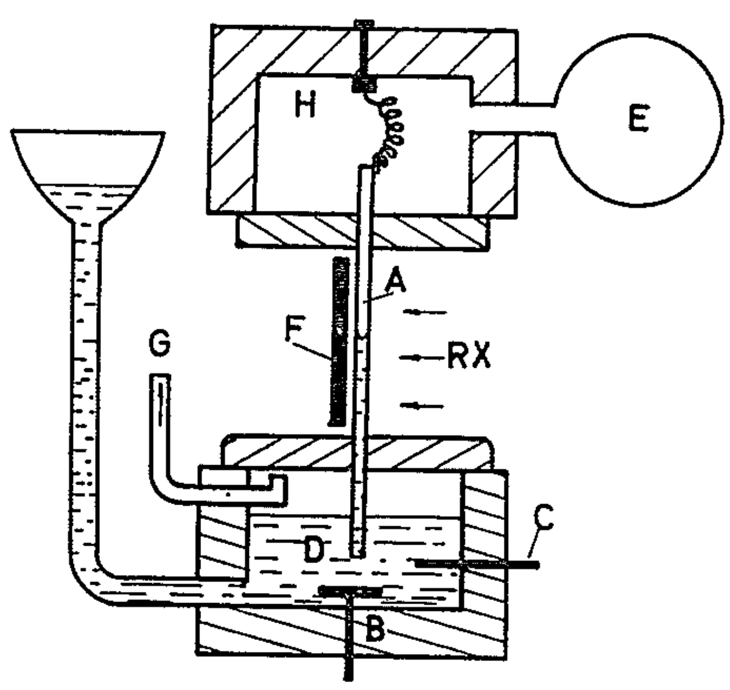


Fig. 1.

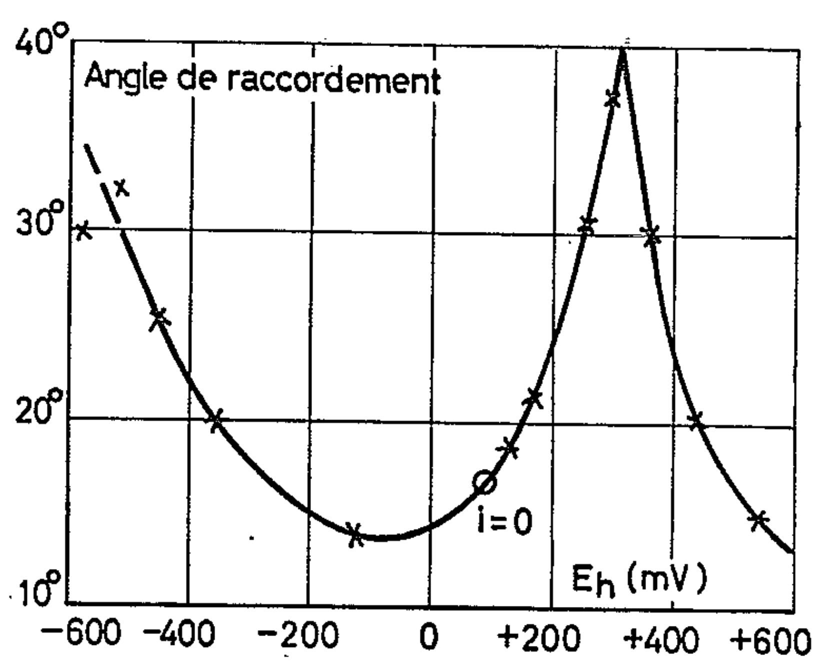


Fig. 2.

Fig. 1. — Cellule électrolytique.

A, électrode capillaire; B, contre-électrode; C, électrode de comparaison; D, électrolyte; E, réservoir de gaz; F, film photosensible; G, tube de débullage; H, contact de l'électrode capillaire.

Fig. 2. — Variation de l'angle de raccordement du ménisque à la paroi, pour une électrode monotubulaire d'argent, en fonction de la polarisation.

Les écarts constatés dans les valeurs mesurées de l'angle de raccordement traduisent indiscutablement une variation de la tension interfaciale solide-liquide puisque les tensions interfaciales solide-gaz et liquide-gaz peuvent être considérées, dans nos expériences, comme constantes. Cette variation peut s'expliquer, d'une part, par l'intervention de phénomènes électrocapillaires et, d'autre part, par la modification possible de la structure de la région interphase, surtout dans sa partie solide. En effet, différents oxydes, n'ayant pas néccessairement la même valeur de tension interfaciale, peuvent se former successivement lors de la polarisation anodique de l'argent.

Par ailleurs, on pourrait penser, en se référant au diagramme tension-pH [8], que dans le domaine cathodique seul l'argent métallique est stable. Mais, il nous paraît probable qu'en présence d'oxygène, une couche d'oxyde ou d'oxygène chimisorbé existe à la surface, même pour

les tensions relativement négatives. Le recouvrement de la surface par cette couche et la structure de celle-ci peuvent sans doute varier en fonction du potentiel; il est donc probable que la tension interfaciale solide-liquide ne sera pas, là encore, constante.

Quant aux phénomènes électrocapillaires, ils interviennent certainement, mais ils peuvent difficilement, à eux seuls, rendre compte des effets observés. En effet, si le maximum existant pour $E_h = + 300$ mV peut à la rigueur être considéré comme un maximum électrocapillaire bien que la courbe soit, dans ce domaine, très différente de la parabole, la remontée de la tension interfaciale observée, pour de fortes polarisations cathodiques ne pourrait s'expliquer que par l'adsorption éventuelle d'une nouvelle espèce, sur la nature de laquelle aucune hypothèse ne peut toutefois être formulée.

En Conclusion, cette étude, grâce à l'observation des modifications des caractéristiques géométriques du système, met en évidence la variation de la tension interfaciale solide-liquide en fonction de la polarisation de l'électrode. La méthode qui vient d'être décrite constitue donc un moyen d'étude de phénomènes dont il était jusqu'à présent impossible de tenir compte et qui pourtant, dans certains cas, peuvent contrôler le fonctionnement des électrodes poreuses à triple contact.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) V. S. DANIEL-BEK, *Zh. Fiz. Khim.*, 22, 1948, p. 696.
(2) O. S. KSENZHEK et V. V. STENDER, *Zh. Fiz. Khim.*, 31, 1957, p. 117.
(3) A. WINSEL, *Z. Elektrochem.*, 66, 1962, p. 287.
(4) F. G. WILL, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 145 et 152.
(5) H. C. WEBER, H. P. MEISSNER et D. A. SAMA, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 884.
(6) S. PALOUS et R. BUVET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 1602.
(7) M. BONNEMAY, G. BRONOËL et E. LEVART, Communication au Congrès de *The Electrochemical Society*, Boston, septembre 1962.
(8) M. POURBAIX, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 398.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur quelques aspects microfractographiques des cassures par fluage d'alliages d'aluminium.* Note (*) de M. **Edmond Mencarelli**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'analyse microfractographique des cassures par fluage de deux alliages d'aluminium met en évidence des accidents divers dont certains, submicroscopiques, intéressent non seulement les cassures intergranulaires mais également les cassures transcristallines.

Après avoir décrit, dans une récente publication ([1]), les caractères microfractographiques des cassures intergranulaires par fluage d'un aluminium de qualité A 5, nous avons étendu les observations au microscope électronique à des cassures par fluage, obtenues par Poulignier sur des éprouvettes en alliages légers des nuances A. U 4 SG (Al, 93,12; Cu, 4,4; Mg, 0,4; Mn, 0,7; Fe, 0,4; Si, 0,9) et A. U 2 GN (Al, 93,7; Cu, 2,5; Mg, 1,5; Mn, 1,1; Fe, 1; Ti, 1,1; Si, 0,2).

Le tableau suivant donne les conditions des ruptures correspondantes. Les cassures ont été examinées par la technique de la double empreinte vernis nitrocellulosique-carbone ([2]), après nettoyage par prise d'une première empreinte plastique.

	Repère des essais.	Température d'essai (°C).	Contrainte nominale (kg/mm²).	Temps de rupture (h).
Alliage A.U4SG	I	150	24	259
» A.U2GN	II	175	24,5	9
	III	130	32	64

Les examens microfractographiques font ressortir la prédominance des ruptures intergranulaires dans le cas des essais I et II. Au contraire, les ruptures sont essentiellement transcristallines dans le cas des essais III.

Alliage A. U 4 SG. — Les cassures intergranulaires sont hérissées d'accidents de configurations diverses, dont certains évoquent de gros précipités isolés (*fig.* 1), tandis que d'autres donnent une ponctuation fine assez uniforme (*fig.* 1 et 2), formée le plus souvent de petites cavités globuleuses, parfois seulement de petits bâtonnets, évoquant une fine précipitation.

Quelques grosses cavités sphériques ornent en outre certaines facettes : comme l'ont montré Calvet et ses collaborateurs ([3]), ces grosses cavités sont antérieures au fluage même, et c'est sur elles que s'amorce la fissuration par fluage.

Alliage A. U 2 GN. *Essai* II. — Les facettes intergranulaires présentent ici encore des ponctuations, correspondant à des cavités pseudo-ellipsoïdales plus ou moins densément réparties; au centre de chacune desquelles on observe éventuellement une marque particulière (*fig.* 3 et 4). Qu'elle soit

plus ou moins accusée, cette ponctuation n'offre pas les caractères d'une précipitation.

Par ailleurs comme sur l'alliage A. U 4 SG, de grosses cavités préexistant à la rupture et cisaillées au fluage creusent par endroits la surface des joints (*fig.* 4, *à gauche*).

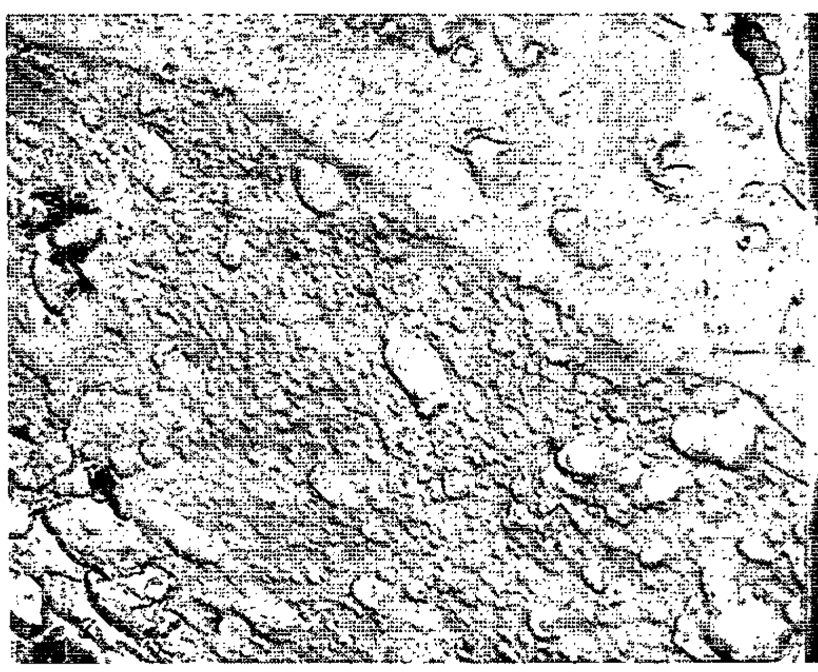


Fig. 1.

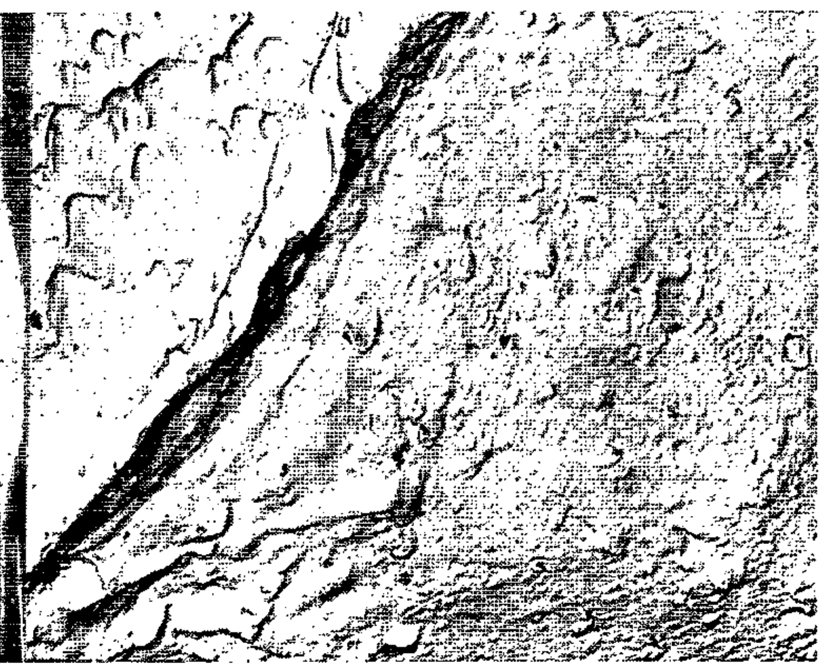


Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Alliage A.U 4 SG. Ruptures intergranulaires.
(Fig. 1 : G × 8 000; Fig. 2 : G × 8 000).



Fig. 3.

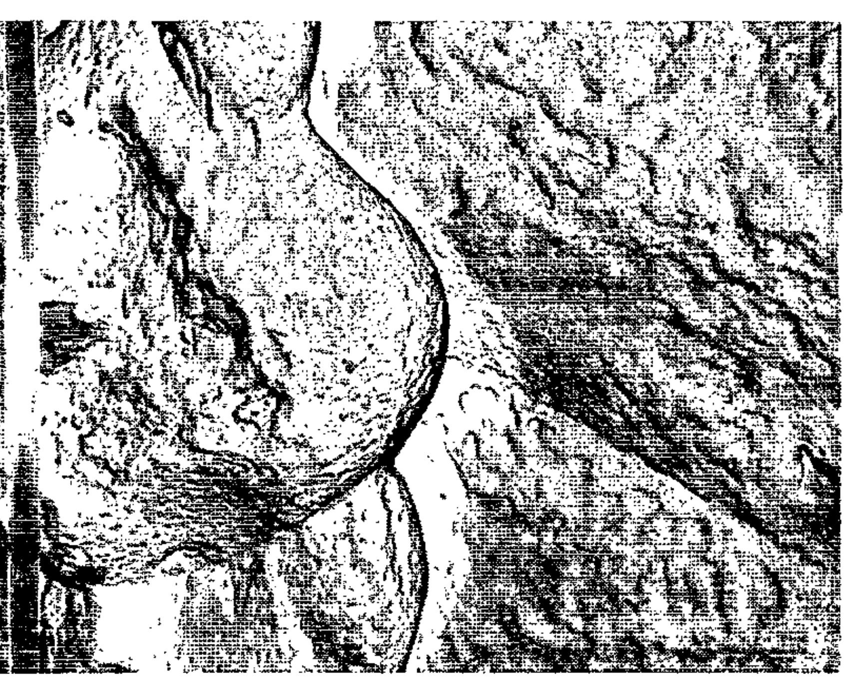


Fig. 4.

Fig. 3 et 4. — Alliage A.U 2 GN. Ruptures intergranulaires (essai II.)
(Fig. 3 : G × 7 000; Fig. 4 : G × 8 000.)

En dehors des plages de ruptures intergranulaires, le relief microfractographique comprend d'assez nombreuses plages de rupture transcristallines ductiles à cupules étirées, dont la paroi est très souvent recouverte d'un semis de petites cavités circulaires (*fig.* 5), sans relation avec une éventuelle précipitation, mais de même facture que la ponctuation observée sur les plages intergranulaires.

Alliages A. U 2 GN. *Essai* III. — Les plages de cassure, en majorité transcristallines, comportent des cupules de forme allongée, caractéristiques des ruptures par cisaillement. Ces cupules prennent naissance au droit soit de gros précipités clivés, soit de petites cavités circulaires à peine marquées (*fig.* 6). Quant à la paroi des cupules elle est très souvent d'aspect rugueux, avec de très petits accidents donnant un relief crispé.



Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 5 et 6. — Alliage A.U 2 GN. Ruptures transcristallines.
Fig. 5, essai II : G × 8 000; Fig. 6, essai III : G × 12 000.)

En résumé, pour les deux alliages étudiés et dans les diverses conditions d'essais expérimentées, les surfaces de cassure, qu'elles soient intergranulaires ou transcristallines, sont caractérisées par l'existence d'accidents formant ponctuation. Bien que, par leur répartition, ces accidents évoquent parfois des précipitations, ils doivent être regardés essentiellement comme des cavités de petite taille, représentant en l'état actuel de nos connaissances, une manifestation caractéristique du phénomène de fluage.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) E. Mencarelli, *Acta Métall.*, 10, n° 12, 1962, p. 1193-1195.

(2) E. Mencarelli et P. A. Jacquet, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2477.

(3) H. Martinod, J. Calvet et Mme C. Renon, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 90.

(156, *rue de Paris, Meudon, Seine-et-Oise.*)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Sur le système binaire uranium-dioxyde d'uranium.* Note (*) de MM. **Pierre L. Blum**, **Philippe Guinet** et **Henri Vaugoyeau**, transmise par M. Louis Néel.

Le liquidus du système uranium-dioxyde d'uranium a été déterminé par la méthode de saturation; le solidus, par analyse thermique différentielle. Le diagramme est du type à eutectique déporté du côté de l'uranium et à sommet de caractère anguleux du côté du dioxyde.

Par refroidissement lent d'un creuset en dioxyde d'uranium fritté contenant de l'uranium, depuis des températures de maintien supérieures au point de fusion du métal, on obtient, outre un régule solidifié d'uranium pur, un dépôt d'épaisseur variable suivant les conditions expérimentales au contact de la paroi interne du creuset. Un examen radiocristallographique montre que ce dépôt est constitué par du dioxyde d'uranium stœchiométrique bien cristallisé. Il faut donc admettre que le métal a dissous à haute température du dioxyde et l'a laissé reprécipiter avec ségrégation au refroidissement. La figure 1 révèle l'aspect d'une pellicule ainsi formée, sur la face située du côté de l'uranium. On distingue nettement la nature dendritique de la cristallisation. Le creuset lui-même renferme, infiltrées dans ses porosités, des quantités d'uranium variables suivant la température et la durée de l'expérience.

Tenant compte de ces observations, on a déterminé la courbe liquidus du système $U-UO_2$ par une méthode de dissolution à saturation, consistant à réaliser des maintiens isothermes d'un creuset en dioxyde d'uranium fritté contenant de l'uranium liquide à quatre températures échelonnées entre 1500 et 2 300°C. Au-delà de cette valeur, les déterminations ne sont plus possibles en raison de l'intense volatilisation du métal. Pour chacune des températures choisies, on détermine la concentration de saturation en effectuant des maintiens de durées croissantes, jusqu'à obtention, après refroidissement lent, d'un rapport UO_2/U constant pour le contenu du creuset. Ces opérations sont réalisées au moyen d'un four à induction équipé d'un suscepteur en graphite sous atmosphère d'argon purifié. Le brassage du bain assure l'homogénéité de la phase liquide à haute température. La séparation du dioxyde précipité de celui du creuset constitue une tâche relativement aisée en raison de leur aspect caractéristique radicalement différent.

La détermination par analyse chimique de l'uranium et du dioxyde du creuset et de son contenu permet de vérifier que le bilan des matières de départ reste inchangé et que les pertes par vaporisation restent minimes.

La courbe solidus a été obtenue par analyse thermique différentielle. Dans l'appareillage déjà indiqué, on dispose un creuset en dioxyde d'ura-

nium fritté contenant de l'uranium et un témoin en dioxyde d'uranium qu'on maintient pendant un temps convenable à des températures de l'ordre de 1600°C. Creuset et témoin sont posés sur des couples thermoélectriques en tungstène-tungstène rhénié. Lorsqu'on estime établi l'équilibre de saturation, on fait décroître linéairement la température, en enregistrant simultanément la droite correspondante et la différentielle. Pour éliminer une erreur éventuelle provoquée par le manque de fidélité du couple utilisé, on effectue après chaque essai une détermination dans

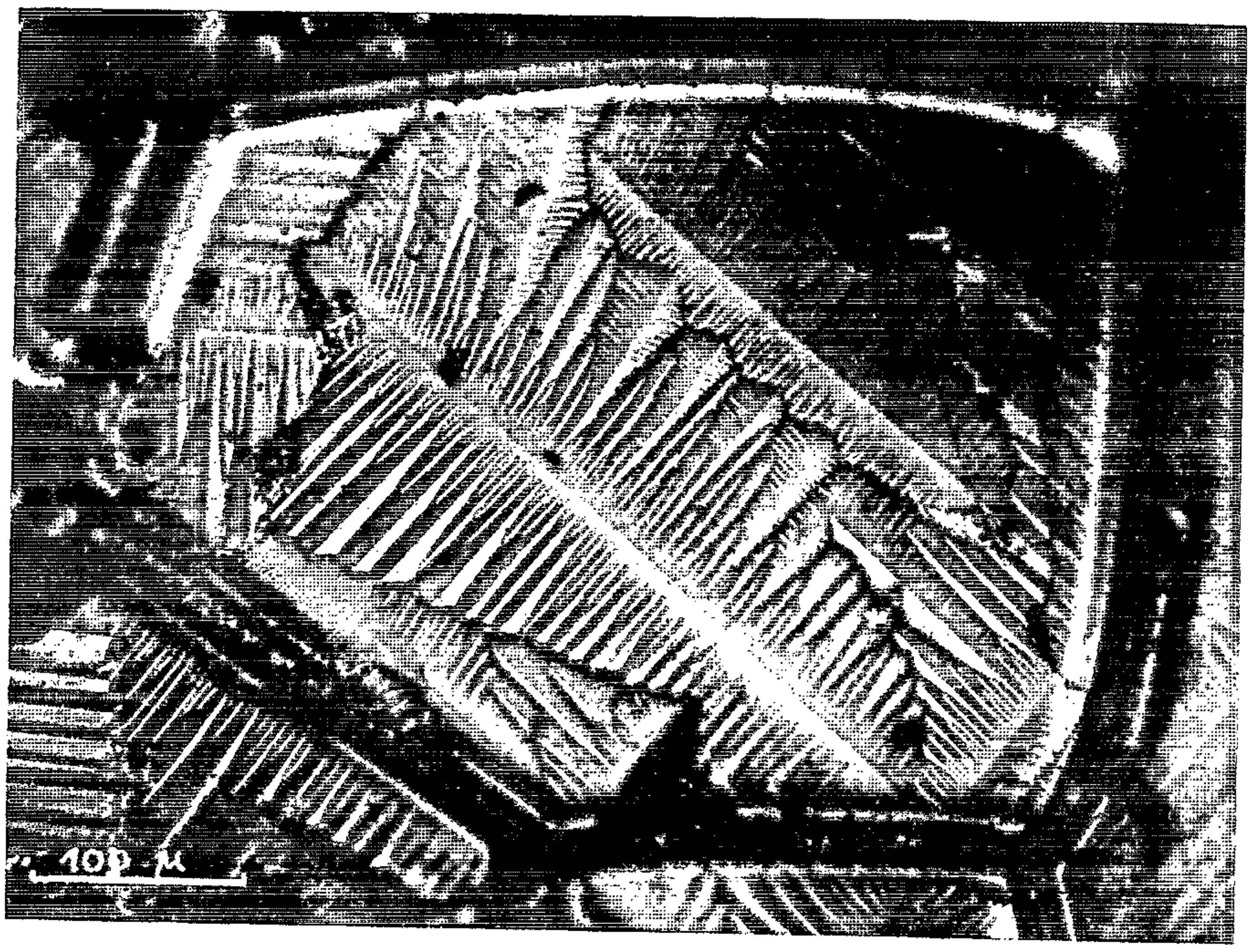


Fig. 1.

des conditions aussi semblables que possible du point de fusion de l'or pur. Toutes corrections faites, on constate qu'aux erreurs expérimentales près, la température de solidification coïncide avec celle de l'uranium pur (1129,6°C).

L'ensemble des résultats est porté sur la figure 2, qui représente les courbes de début et de fin de solidification dans le diagramme d'équilibre uranium-dioxyde d'uranium.

L'extrapolation de la courbe liquidus, au-delà de 2 300° C, coupe l'ordonnée relative au dioxyde pur à une température voisine de 2 790°C. Cette valeur est très proche de celle qui est actuellement admise pour le point de fusion du dioxyde d'uranium [1]. La courbe présente en ce point un caractère anguleux qui reflète bien la grande stabilité du dioxyde, mais qui n'exclut nullement l'existence d'une tangente horizontale au sommet,

imposée par le caractère de composé défini du dioxyde et la légère dissociation du liquide en ses éléments [(2), (3)].

L'horizontale représentant la solidification de l'uranium a été extrapolée jusqu'au dioxyde pur, l'extension à 1130°C d'un éventuel domaine monophasé UO_{2-x} semblant nulle : aucune trempe, en effet, n'a permis de mettre en évidence un autre constituant que le dioxyde d'uranium stœchiométrique. Enfin, les expériences destinées à prouver l'existence d'un domaine UO_{2-x} à haute température [(4), (5), (6)], ne paraissent pas avoir conduit jusqu'ici à des résultats vraiment concluants.

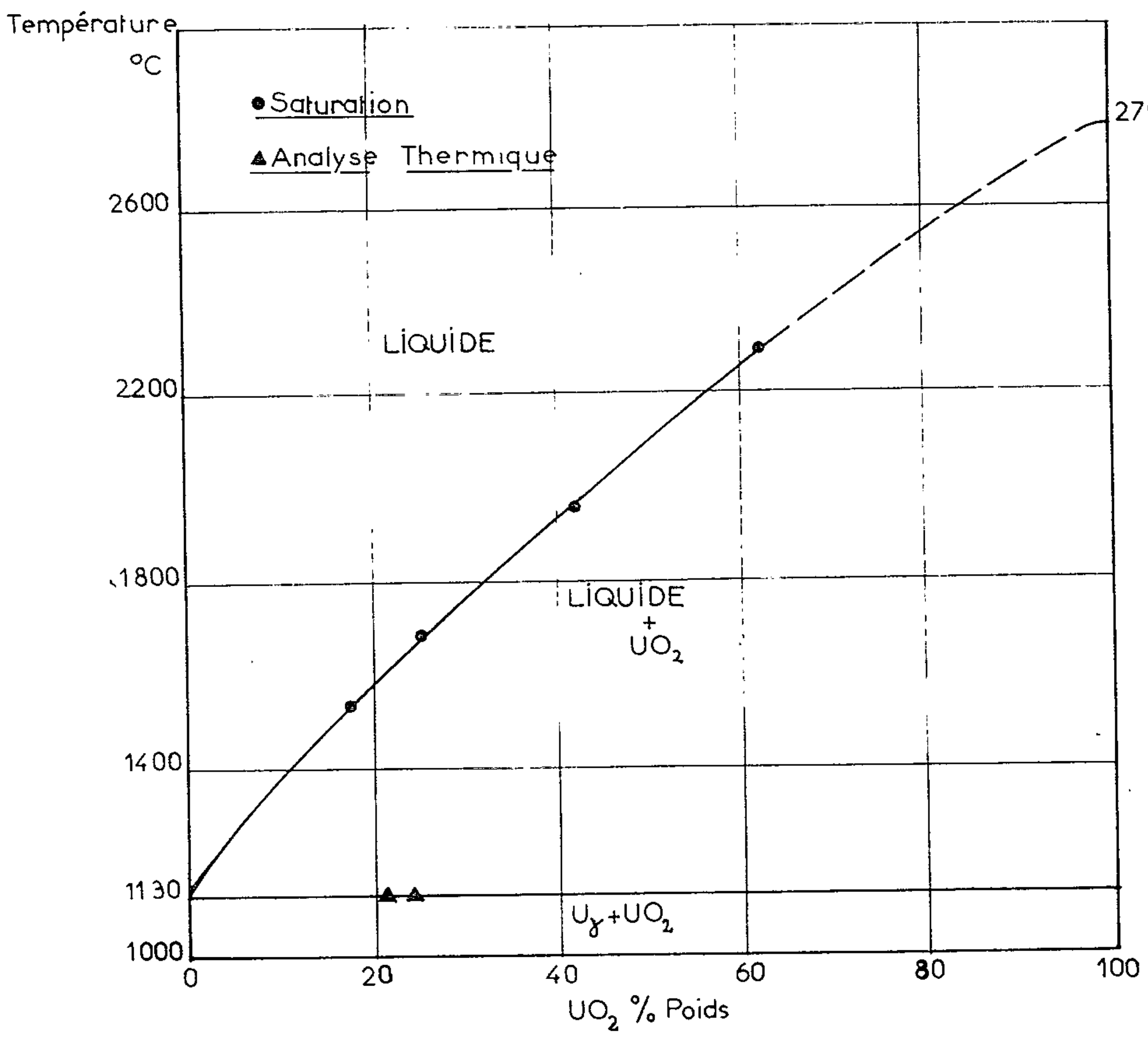


Fig. 2.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) *Quarterly progress report*, A. E. C. Research and Development Report HW 73-915, August 1, 1962, p. 54.

(2) M. Genot et R. Hagège, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1836.

(3) J. Devillard et G. Morlot, Communication privée.

(4) E. Rothwell, *J. Nucl. Mat.*, 6, n° 2, 1962, p. 229-236.

(5) J. S. Anderson et J. O. Sawyer, *Nature*, 185, 1960, p. 515.

(6) R. G. Robins, *J. Nucl. Mat.*, 7, n° 2, 1962, p. 218.

(Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Modèle d'interaction par paires, spécifique des solutions métalliques liquides binaires diluées.* Note (*) de MM. **Étienne Bonnier** et **Pierre Desré**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'utilisation conjointe d'un modèle d'interaction applicable aux solutions liquides diluées et des enthalpies partielles limites des constituants conduit à l'énergie potentielle des liaisons entre les atomes de nature différente. Cette théorie est appliquée aux alliages liquides constitués d'un métal alcalin ou alcalino-terreux et d'un élément des groupes II_B, III_B, IV_B et V_B.

Les auteurs établissent un modèle d'interaction par paires, spécifique des solutions liquides diluées. Si A est un constituant extrêmement dilué dans B, nous admettrons que les plus proches voisins d'un atome de A sont uniquement des atomes B. Dans cette hypothèse, il n'existe donc pas de liaison A-A dans la solution. Si R_A et R_B sont les rayons atomiques des atomes A et B à l'état liquide, on admet avec Lumsden [1] que le nombre de coordination des atomes A vis-à-vis des atomes B est

$$j_{AB} = j_A \frac{R_A}{R_B}.$$

Le nombre de liaisons AB est donc

$$l_{AB} = n_A j_A \frac{R_A}{R_B} \qquad (n_A = \text{nombre d'atomes de A}).$$

Le nombre de paires BB est calculé en négligeant l'effet de volume sur le nombre de coordination des atomes de centre B voisinant les atomes A,

$$l_{BB} = j_B \frac{n_B}{2} - j_A \frac{n_A}{2} \frac{R_A}{R_B} \qquad (n_B = \text{nombre d'atomes de B}).$$

L'énergie totale du système est de la forme

$$E = n_A j_A \frac{R_A}{R_B} E_{AB} + \left[j_B \frac{n_B}{2} - j_A \frac{n_A}{2} \frac{R_A}{R_B} \right] E_{BB}.$$

La variation d'énergie accompagnant la formation de l'alliage AB est

$$\Delta E = \Delta H = j_A x_A \frac{R_A}{R_B} \left[E_{AB} - \frac{E_{BB}}{2} \right] - j_A n_A \frac{E_{AA}}{2},$$

d'où

$$\overline{\Delta H}_{((A))} = j_A \frac{R_A}{R_B} \left[E_{AB} - \frac{E_{BB}}{2} \right] - j_A \frac{E_{AA}}{2}.$$

Ce terme indépendant de n_A représente donc $\overline{\Delta H}_{\infty((A))}$.

Les énergies de liaison E_{AA} et E_{BB} sont calculées à partir des enthalpies de vaporisation des constituants.

En posant

$$\varepsilon_{AA} = -\,NE_{AA} \qquad \varepsilon_{BB} = -\,NE_{BB} \qquad (N = \text{nombre d'Avogadro})$$

et si l'on admet, en première approximation, que l'énergie d'une paire AA ou BB a la même valeur en phase gazeuse et en phase liquide, on peut écrire

$$\varepsilon_{AA} = \frac{2\,L_{e_A}}{j_A + 1 - n_A^*},$$

$$\varepsilon_{BB} = \frac{2\,L_{e_B}}{j_B + 1 - n_B^*}$$

L_{e_A}, L_{e_B} sont respectivement les enthalpies de vaporisation d'un atome-gramme de A et B; n_A^* et n_B^* sont les nombres d'atomes constituant la molécule en phase gazeuse que nous limiterons à $1 \leqq n_i^* \leqq 4$.

D'où l'énergie potentielle ε_{AB}

$$\varepsilon_{AB} = \frac{R_B}{R_A}\left[\frac{L_{e_A}}{j_A + 1 - n_A^*} - \frac{\overline{\Delta H}_{\infty A}}{j_A}\right] + \frac{L_{e_B}}{j_B + 1 - n_B^*}.$$

A partir des enthalpies partielles limites, des nombres de coordination à l'état liquide et des degrés d'association en phase gazeuse, il est possible de déterminer l'énergie potentielle des paires AB. Le tableau ci-dessous rassemble les résultats du calcul appliqué aux alliages liquides constitués d'un métal alcalin ou alcalino-terreux dilué dans un élément des groupes II_B, III_B, IV_B et V_B.

	ε(kcal/at-g).							Δe.						
	Cd.	Hg.	Al.	Tl.	Sn.	Pb.	Bi.	Cd.	Hg.	Al.	Tl.	Sn.	Pb.	Bi.
K....	5,2	5,1	-	8,5	-	8,2	12,05	0,7	1	-	0,8	-	0,8	1
Na...	6,1	6,6	-	-	10,1	9	-	0,6	0,9	-	-	1	0,7	-
Li...	-	8,3	-	-	12,9	12,8	17,4	-	0,85	-	-	0,9	0,65	0,85
Ca...	7,7	-	13,3	9,2	12,3	10,6	13,1	0,5	-	0,5	0,6	0,8	0,6	0,8
Mg...	6,2	6,1	9,5	-	9,4	8,6	12,6	0,3	0,6	0,3		0,6	0,4	0,6

Les énergies de liaison sont en moyenne d'autant plus importantes que le groupe de métaux considéré est plus éloigné de ceux des alcalins et alcalino-terreux. D'autre part, les énergies de liaison d'un même métal alcalin ou alcalino-terreux avec les éléments d'un même groupe sont en général voisines.

Il nous a paru intéressant de relier ces énergies potentielles à la différence des électronégativités — selon Pauling — des métaux composants, notée Δe dans le tableau ci-dessus. Pour un même métal alcalin ou alcalino-terreux associé aux différents métaux M, les énergies potentielles sont d'autant plus importantes que la différence des électronégativités entre les deux métaux est plus forte.

Pour les alliages (Mg, Cd); (Mg, Pb); (Mg, Bi), la variation est directement proportionnelle : $\varepsilon_{Mg,M} \simeq 21\,\Delta e$. Cette variation directe est conservée

lorsque, pour un même métal M, on passe du calcium au magnésium. Pour les alliages alcalin-M, les résultats obtenus montrent que l'énergie potentielle de liaison augmente lorsqu'on passe du potassium au lithium. Les énergies de liaison Li-M étant les plus importantes, le lithium apparaît dans cette classification comme élément commun aux groupes des métaux alcalins et alcalino-terreux.

En conclusion, ces calculs d'énergies potentielles de liaisons établissent une corrélation entre l'information thermodynamique et les lois qualitatives de l'interaction chimique et dégagent une grandeur mesurable de cette dernière.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) J. LUMSDEN, *Thermodynamics of alloys*, The Institute of Metals, 4 Grosvenor Gardens, London SW 1, 1952.

(*E. N. S. I. d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Grenoble.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de polyoxyphénylènes halogénés.* Note (*) de M. **Jean Petit** et Mme **Françoise Laborie-Gardaix**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation à chaud par l'oxygène moléculaire de dihalogéno-2.6 phénols, en présence de pyridine et de chlorure cuivreux, conduit à la formation de polyéthers phénoliques ramifiés, comportant au moins 20 motifs.

La synthèse de polyoxyphénylènes halogénés a été tentée par une réaction de couplage oxydant à partir d'un phénol, analogue à celle décrite par Hay, Blanchard, Endres et Eustance ([1]).

Ces auteurs n'ont, jusqu'alors obtenu, que des polyparaoxyphénylènes ortho disubstitués par des radicaux alcoylés.

Nous avons cherché à savoir de quelle manière la réaction serait modifiée par la présence, sur le phénol de départ, de substituants halogénés dont l'influence électronique est différente de celle des radicaux alcoylés.

La synthèse a été effectuée à partir de deux monomères; le dibromo-2.6 phénol et le dichloro-2.6 phénol. Nous avons pu, dans les deux cas, isoler des polymères vraisemblablement ramifiés.

Les conditions expérimentales nécessaires à la polycondensation montrent que la réaction se fait plus difficilement que dans le cas de phénols disubstitués par des radicaux alcoylés.

1. *A partir du dibromo-2.6 phénol.* — Le monomère a été obtenu par la méthode de Huston et Neely ([2]).

Analyse élémentaire :

	C %.	H %.	Br %.
Théorique	28,57	1,58	63,49
Trouvé	28,42	1,48	63,11
	28,74	1,06	62,74

Point de fusion théorique : 56°; trouvé : 53-55°.

Le phénol, en solution dans le mélange pyridine-nitrobenzène, est introduit dans le milieu réactionnel contenant le complexe pyridine, sel cuivreux, tout en maintenant un barbotage violent d'oxygène.

Si l'oxydation est faite à température ordinaire, on n'observe aucune précipitation de polymère par dilution d'une prise d'essai dans le méthanol.

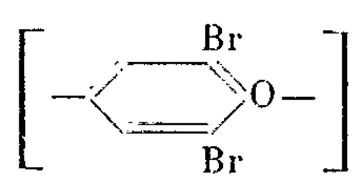
Nous avons donc opéré à 120-140°. Dans ces conditions, il a été possible d'obtenir, après filtration du mélange réactionnel, un précipité dans le méthanol chlorhydrique (pH 3). Ce précipité est lavé au méthanol, mis en solution dans le dioxanne, puis précipité à l'eau qui le débarrasse des sels cuivriques. Après séchage à 60° sous vide en présence d'anhydride phosphorique, la poudre gris clair obtenue est soluble dans le benzène,

le tétrahydrofuranne, le chloroforme, le dioxanne; insoluble dans les alcools, l'acétone, l'hexane, le pentane, l'eau. Le produit ne se ramollit qu'au-delà de 220°.

Analyse élémentaire :

	C %.	H %.	Br %.
Théorique	33,38	1,59	57,39
Trouvé	33,31	1,13	57,61

Il y a donc un défaut d'halogène par rapport à la valeur : 64,51 attendue pour un motif



Les mesures de masse moléculaire faites par cryoscopie dans le benzène donnent des valeurs comprises entre 2 700 et 5 000. Ces valeurs, fort peu précises, donnent néanmoins une idée de la limite inférieure des masses moléculaires réellement obtenues. Le spectre d'absorption infrarouge, très comparable à ceux publiés par A. S. Hay [3], présente des bandes d'absorption à :

2,85 μ : groupe hydroxyle (bande très faible);

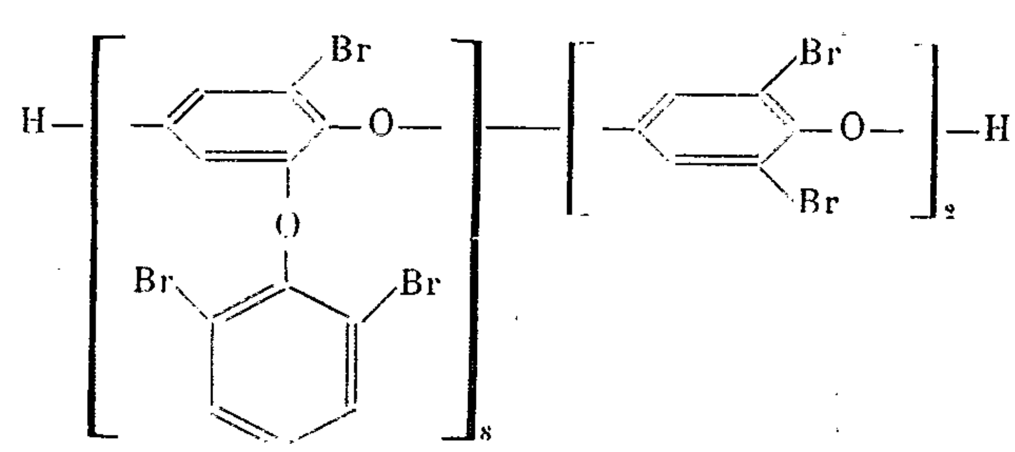
3,25 μ : vibration du noyau benzénique;

6,25, 6,40 et 6,95 μ : substitutions multiples sur le noyau;

8,95 μ : bande très importante due à la vibration de la liaison C—O—C (éther phénolique).

Ce défaut d'halogène pourrait s'expliquer par la réaction du radical aryloxy sur l'halogène, comme le proposent Staffin et Price [4]. La structure serait alors ramifiée ainsi que A. S. Hay [3] l'admet dans le cas de la polymérisation du méthyl-2-chloro-6-phénol.

En supposant un phénomène semblable avec les polymères ortho dibromés, la ramification latérale introduirait des motifs ne contenant plus que trois atomes d'halogène pour deux noyaux; ces motifs seraient ici répartis topochimiquement sur la chaîne à raison de 80 %, correspondant à la formule globale



ayant pour composition centésimale :

C %.	H %.	Br %.	Masse macromoléculaire.
33,48	1,19	57,58	3 870

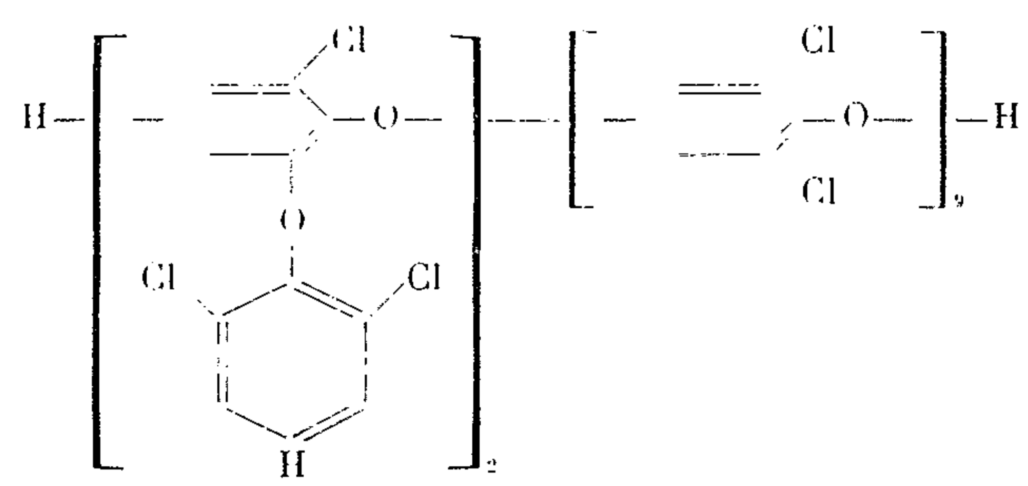
2. *A partir du dichloro-2.6 phénol.* — L'analyse centésimale du monomère fournit les valeurs suivantes :

	C %.	H %.	Cl %.	F (°C).
Trouvé	44,01	2,64	44,32	68
	44,05	2,59	44,34	-
Théorique	44,17	2,45	43,50	67

La polymérisation a été effectuée dans les mêmes conditions que pour le dérivé dibromé. Après purifications et séchage, nous avons obtenu avec un rendement de 60 % une poudre blanche ayant les caractères de solubilité du polymère bromé.

C %.	H %.	Cl %.	Masse macromoléculaire.
47,65	2,50	39,97	4 000
47,81	1,80	40,06	

La formule ci-dessous



correspond aux valeurs suivantes :

C %.	H %.	Cl %.	Masse macromoléculaire.
47,81	1,59	39,97	3 463

Le départ de chlore est moins important que celui de brome, phénomène s'accordant avec le mécanisme proposé par Staffin et Price.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

([1]) A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres et J. W. Eustance, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6335.

([2]) R. C. Huston et A. Neely, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2176-2177.

([3]) A. S. Hay, *J. Polym. Sc.*, 58, 1962, p. 581-591.

([4]) G. D. Staffin et C. C. Price, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3632-3634.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la thermolyse du sulfate ferrique basique* $6Fe_2(SO_4)_3$, Fe_2O_3, nH_2O. Note (*) de Mme **Léone Walter-Lévy** et M. **Eugène Quéméneur**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de la thermolyse du sulfate basique ferrique décrit par Recoura a été effectuée par analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles. Elle établit l'existence de l'hydrate à $39H_2O$ et d'un sel basique $5Fe_2(SO_4)_3$, Fe_2O_3. Elle aboutit en définitive à 1000° à l'oxyde α-Fe_2O_3 après passage par un oxyde intermédiaire. Les équidistances réticulaires du sel initial, du sel basique anhydre et de l'oxyde intermédiaire sont données.

Le sel basique ferrique $6Fe_2(SO_4)_3$, Fe_2O_3, nH_2O a été préparé suivant la méthode de Recoura qui a isolé et décrit ce composé [1]. Cinq volumes d'acétone ont été ajoutés à un volume d'une solution de sulfate ferrique à 40 % de sel anhydre. Le précipité, formé complètement au bout de 5 jours, a été lavé à l'acétone et séché à l'air libre à poids constant.

Les analyses chimiques de ce composé ont permis de calculer un rapport stœchiométrique rigoureux entre les radicaux sulfuriques et les atomes de fer, soit $1,2855 \pm 0,001$ comme moyenne de 12 analyses relatives à trois préparations, la valeur théorique étant 1,2857. Le rapport des molécules d'eau aux atomes de fer varie, par contre, avec le degré hygrométrique de l'air, comme l'a signalé Recoura. Il oscille de 4,45 à 4,55 à 4°, et de 4,38 à 4,48 à 25°, c'est-à-dire que le nombre des molécules d'eau atteint respectivement 63 ± 1 et 62 ± 1.

Nous avons encore retrouvé ce composé à 50°, ainsi que Recoura à 25°, par hydrolyse d'une solution aqueuse de sulfate ferrique. Une droite de restes effectuée sur le mélange de solution et du sel basique obtenu au bout de cinq semaines a permis de fixer à 61 le nombre des molécules d'eau, en considérant son intersection avec la droite représentative d'un mélange fictif d'eau et de sel basique.

L'existence de ce composé avait été mise en doute par Applebey et Wilkes [2]; elle avait été confirmée par J. Amiel, M. Gourdonneau, et R. Vauthier [3] qui ont donné un degré d'hydratation du même ordre de grandeur que celui que nous avons déterminé.

La pyrolyse du sel séché à l'air a été étudiée par thermogravimétrie à température ascendante et constante et par analyse thermique différentielle.

A marche ascendante, à raison de 300° par heure sur 0,500 g de sel, la thermobalance a enregistré la courbe I de la figure 1 qui présente une légère inflexion à 125°, un court palier de 520 à 560° et un autre à partir de 760°.

Les températures constantes ont été maintenues jusqu'à poids constant, c'est-à-dire jusqu'à ce que les masses des résidus de décomposition varient de moins de 0,1 mg en 24 h. Ces poids constants, inscrits en fonction de la température, ont permis de tracer la courbe II de la figure 1. Le premier

palier, très court, s'étendant de 75 à 85°, correspond au point d'inflexion à 125° de la courbe obtenue à marche ascendante, les deux autres paliers s'établissent de 350 à 425° au lieu de 520 à 560° et à partir de 500 au lieu de 760°.

Les résidus de composition fixe ont fait l'objet d'analyses chimiques et d'examens rœntgénographiques à l'aide du rayonnement monochromatique K_α du cobalt.

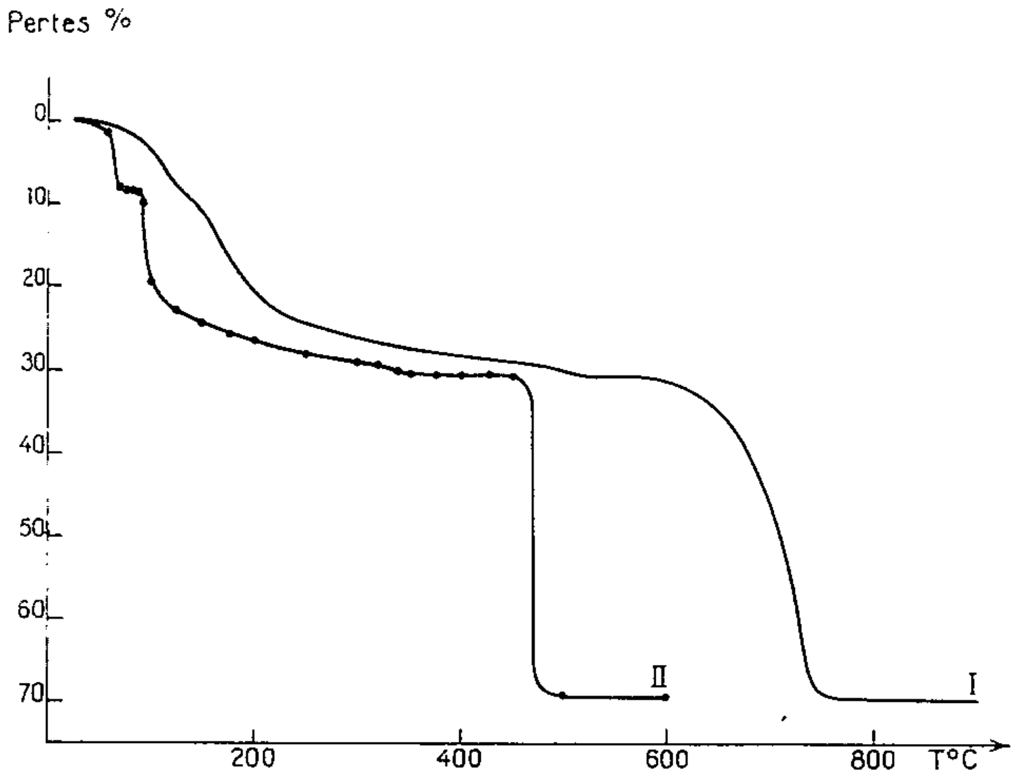


Fig. 1.

Jusqu'à 90°, le diagramme de rayons X reste celui du sel de départ. De 100 à 300° les spectres sont vides de raies; de 320 à 450° un diagramme caractéristique nouveau apparaît; on obtient à 500° un mélange de α-Fe_2O_3 et d'une autre variété d'oxyde et à partir de 600° le spectre de α-Fe_2O_3.

Les résultats analytiques sont groupés dans les courbes I et II de la figure 2 qui représentent respectivement les valeurs des rapports stœchio-

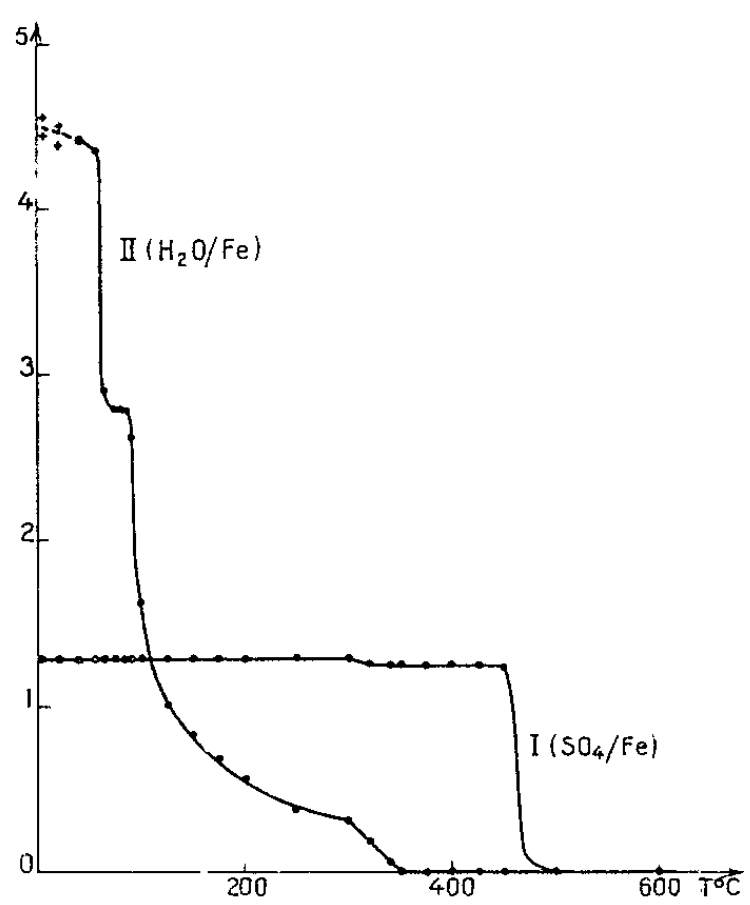


Fig. 2.

métriques des radicaux sulfuriques et des molécules d'eau aux atomes de fer en fonction de la température.

Le premier rapport garde la valeur constante 1,2855 ± 0,001 jusqu'à 300°, cependant que le deuxième diminue pour s'annuler à la température de 350°. Au court palier de composition constante, qui s'établit de 75 à 85°, correspond la valeur 2,785 ± 0,001 ; celle-ci coïncide avec le rapport théorique 2,7857 concernant l'hydrate $6Fe_2(SO_4)_3$, Fe_2O_3, $39H_2O$. Cette formule avait déjà été donnée par Recoura pour le composé obtenu en séchant le sel initial 6 mois à poids constant « dans un exsiccateur ».

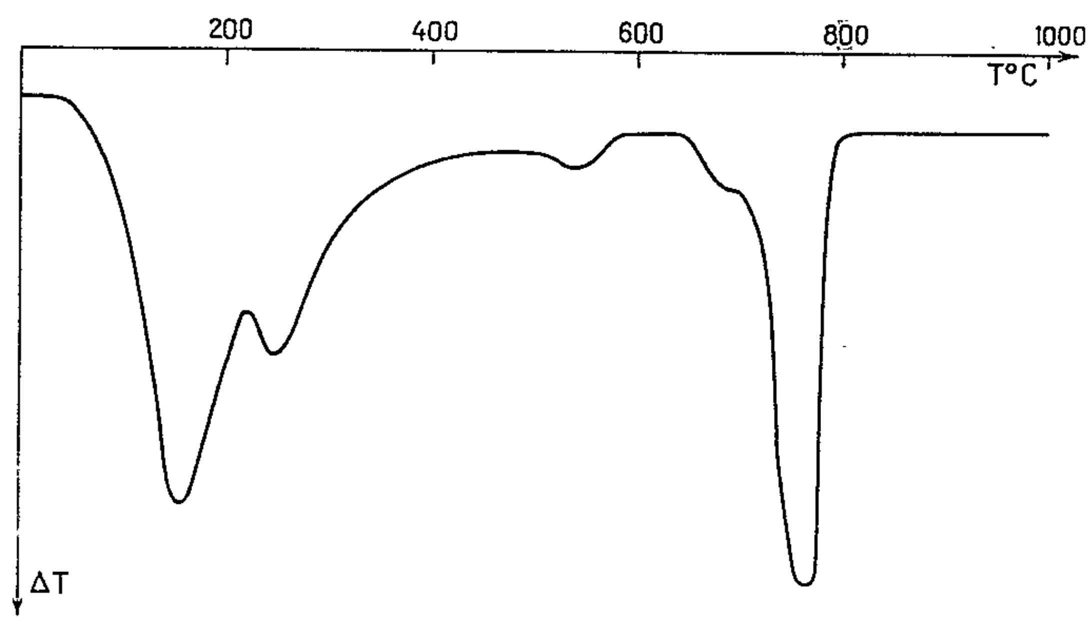


Fig. 3.

La phase amorphe obtenue à poids constant, au bout de 4 mois à 100, 125, 150°, 1 mois à 175°, 4 jours de 200 à 300° présente une teneur en eau variable avec la température.

A la composition fixe représentée par le palier obtenu de 350 à 425° correspondent les rapports stœchiométriques des radicaux SO_4 et des molécules d'eau aux atomes de fer, 1,2505 ± 0,001 et 0,0015 ± 0,001, identiques aux rapports théoriques 1,2500 et 0,000 calculés pour la formule $5Fe_2(SO_4)_3$, Fe_2O_3 [4].

A 500°, au bout de 27 jours de chauffe, la composition chimique du résidu est celle de l'oxyde Fe_2O_3 pur. Le diagramme de rayons X comporte les raies caractéristiques de α-Fe_2O_3 [5] et des raies supplémentaires groupées en un spectre ε [6]. Ce dernier disparaît à 600°.

L'analyse thermique différentielle révèle une série de transformations endothermiques. La courbe représentée sur la figure 3 présente en effet une série de pics correspondant à la formation de l'hydrate à $39H_2O$, de la phase amorphe, du sel basique, de l'oxyde ε-Fe_2O_3 et de l'oxyde α-Fe_2O_3. Les effets thermiques les plus marqués étant ceux de la formation de l'hydrate et de l'oxyde α.

Les équidistances réticulaires et les intensités correspondantes des sels décrits sont les suivantes :

$6 Fe_2(SO_4)_3$, Fe_2O_3, nH_2O avec $39 \leq n \leq 62$ (7) : 18,30 FF; 13,73 fff; 12,21 fff; 10,53 ff; 9,048 FF; 7,118 fff; 7,030 fff; 6,862 m; 6,249 ff; 6,130 f; 6,020 m; 5,711 f; 5,536*FF; 5,370 m; 5,319 fff; 5,168 fff; 5,042 ff; 4,849 fff; 4,710*m; 4,540 f; 4,504 fff; 4,370 f; 4,232 ff; 4,145 f; 4,030*m; 3,978 ff; 3,792 ff; 3,639 ff; 3,560*F; 3,524 F; 3,447 f; 3,371 ff; 3,349 ff; 3,321 ff; 3,294 fff; 3,254 ff; 3,215 ff; 3,201 fff; 3,127*f; 3,105 ff; 3,086 f; 3,058 ff; 3,006 fff; 2,966 ff; 2,945 ff; 2,925 ff; 2,884 ff; 2,848 ff; 2,821 ff; 2,805 fff; 2,792 fff; 2,782 fff; 2,744 ff; 2,694 ff; 2,681 ff; 2,658 fff; 2,634 fff; 2,620 ff; 2,603 ff; 2,524 f; 2,510 fff; 2,482 fff; 2,454 fff; 2,437 fff; 2,418 fff; 2,398 ff; 2,382 fff; 2,368 ff; 2,354 fff; 2,344 ff; 2,299 ff; 2,280 fff; 2,261 fff; 2,253 fff; 2,234 fff; 2,215 fff; 2,198 ff; 2,181 ff; 2,172 fff; 2,156 fff; 2,137 ff; 2,109 fff; 2,082 ff; 2,070 f; 2,057 fff;, 2,025 ff; 2,012 f; 1,999 fff; 1,989 fff; 1,928 ff; 1,914 fff; 1,898 ff; 1,880 ff; 1,856 fff; 1,840 ff; 1,825 ff; 1,814 fff; 1,810 fff; 1,801 fff; 1,788 fff; 1,765 fff; 1,753 fff; 1,734 fff; 1,719 ff; 1,706 ff; 1,693 fff; 1,682 ff; 1,670 fff; 1,660 ff; 1,655 fff; 1,646 fff; 1,631 fff; 1,612 fff; 1,604 f; 1,595 fff; 1,586 ff; 1,576 fff; 1,569 fff; 1,561 ff; 1,550 fff; 1,535 ff; 1,530 ff; 1,514 fff; 1,502 fff; 1,484 fff; 1,473 fff; 1,464 ff; 1,456 ff; 1,448 fff; 1,440 ff; 1,429 ff; 1,421 fff; 1,408 fff; 1,398 fff; 1,384 fff; 1,371 fff.

$5Fe_2(SO_4)_3$, Fe_2O_3 : 6,012 F; 4,756 ff; 4,365 F; 4,133 f; 3,674 ff; 3,601 FF; 3,261 f; 3,205 ff; 3,120 fff; 3,001 m; 2,745 m; 2,686 f; 2,564 fff; 2,429 ff; 2,386 f; 2,267 f; 2,181 fff; 2,104 f; 2,050 ff; 1,999 f; 1,952 fff; 1,929 ff; 1,869 f; 1,834 fff; 1,800 f; 1,765 ff; 1,708 f; 1,679 ff; 1,636 fff; 1,608 ff; 1,574 ff; 1,562 ff; 1,533 fff; 1,498 fff; 1,473 f; 1,454 ff; 1,436 f.

Oxyde ε-Fe_2O_3 (8) : 6,43 ff; 3,23 f; 2,98 m; 2,74 ff; 2,55 ff; 2,46 F; 2,37 ff; 2,24 m; 2,18 fff; 1,98 f; 1,94 ff; 1,74 m; 1,67 fff; 1,54 f; 1,52 F; 1,47 F; 1,43 fff; 1,39 ff.

Ainsi par thermolyse, le sulfate ferrique basique $6Fe_2(SO_4)_3$, Fe_2O_3, $61 H_2O$ subit une déshydratation qui se poursuit jusqu'à 350°. La teneur en eau ne reste constante en fonction de la température que de 75 à 85°, zone de formation de l'hydrate à 39 H_2O. Il est remarquable que la structure cristalline du sulfate basique reste identique à elle-même alors que le nombre des molécules d'eau passe de 61 à 39. Au-dessus de 85°, le sel devient amorphe n'étant plus caractérisé que par le rapport constant des radicaux sulfuriques aux atomes de fer. La perte des dernière molécules d'eau à 350° entraîne le départ de radicaux acides et la formation d'un composé cristallin plus basique $5 Fe_2(SO_4)_3$, Fe_2O_3. Ce dernier donne en définitive l'oxyde α-Fe_2O_3, probablement après passage par la forme intermédiaire ε-Fe_2O_3 mise en évidence à 500°.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) A. RECOURA, *Ann. Chim. Phys.*, 11, 1907, p. 263.

(2) M. P. APPLEBEY et S. H. WILKES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 121, 1922, p. 337.

(3) J. AMIEL, M. GOURDONNEAU et R. VAUTHIER, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 402.

(4) Un hydrate à $17H_2O$ de ce composé a été trouvé par voie humide par E. POSNJAK et H. E. MERWIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 1965.

(5) Identifié d'après le spectre donné par Rooksby, n° 6-0502, A. S. T. M., Philadelphia.

(6) Qu'il ne paraît pas possible d'identifier aux spectres γ et δ donnés par A. S. T. M., Philadelphia nos 4-0755 et 2-1165.

(7) Les distances réticulaires marquées d'un astérisque ont été données (3).

(8) Récemment obtenu dans d'autres conditions par R. SCHRADER et G. BÜTTNER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 320, 1963, p. 220.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouvel hydrate de l'acide perchlorique.* Note (*) de M. **Guy Mascherpa**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude par analyse thermique à l'échauffement selon A. P. Rollet du binaire $HClO_4$-H_2O au voisinage de l'acide absolu, révèle l'existence sous deux formes allotropiques du quart d'hydrate à fusion non congruente $H_2O\,(HClO_4)_4$.

Depuis Van Wyk ([1]) on a considéré que l'acide perchlorique absolu fondait à —112°C et que cette fusion était une limite d'eutexie entre le monohydrate et l'acide absolu. Zinoviev et Rossolovski ([2]) ont remis ce résultat en cause et ont conclu à la non-existence de l'acide perchlorique anhydre. Beaucoup plus récemment Dahl, Trowbridge et Taylor ([3]) ont mis en doute ce dernier travail dans une étude Raman, du solide, du liquide et du gaz $HClO_4$.

La présente Note, sans régler le problème de $HClO_4$ anhydre, montre que le comportement du binaire presque anhydre est beaucoup plus complexe qu'on ne l'avait pensé jusqu'ici.

Considérons le diagramme des équilibres liquide-solides entre 84,8 (monohydrate) et 100 % ($HClO_4$) en poids d'acide et pour des températures basses.

Pour Van Wyk il comportait une branche liquidus unique qui était celle des fins de fusions du monohydrate. Le monohydrate n'existait que sous une seule forme et la branche aboutissait à l'acide anhydre. La température de l'eutexie $HClO_4$-monohydrate coïncidait avec la fusion de $HClO_4$; F —112°.

Pour Rossolovski et Zinoviev le monohydrate subit une transformation allotropique « traînante » à —24°,9. Une calorimétrie d'invariant ([4]) m'a confirmé ce fait, avec $t_T = -24°,0$. Mais leur courbe de liquidus se prolonge dans la zone $HClO_4$-Cl_2O_7 et aboutit sur un palier à —100° partant du perchlorate d'hydronium. Il en résulte que $HClO_4$ n'existe pas, que sur la branche de liquidus le mixte liquide-solide de composition globale $HClO_4$ fond à —40° environ et qu'enfin le palier correspond à une eutexie entre le monohydrate et... « autre chose qui pourrait être Cl_2O_7 ».

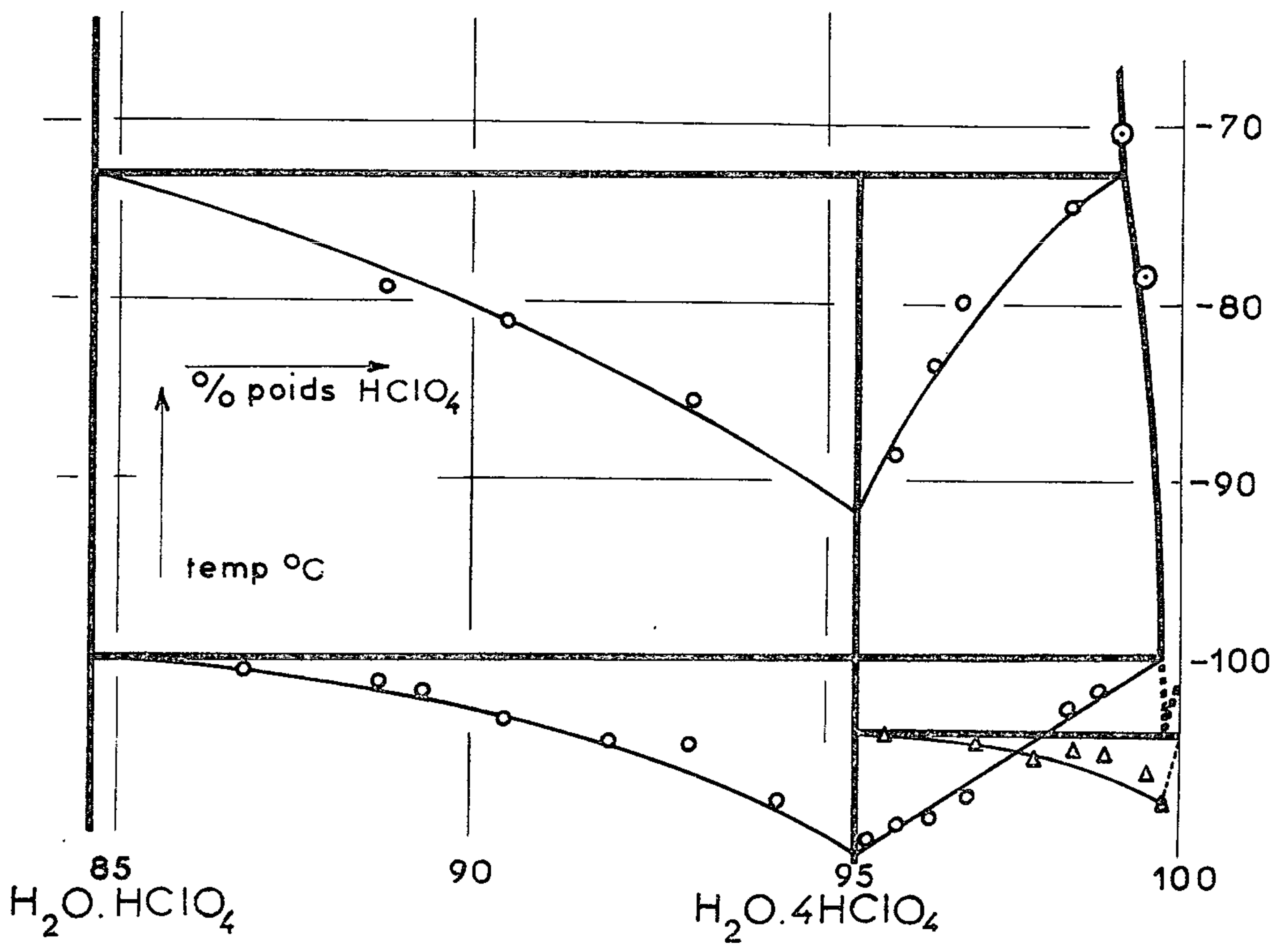
J'ai redéterminé cette partie de diagramme simultanément par analyse thermique mixte (directe et différentielle) à l'échauffement et par des mesures de solubilités. L'analyse thermique a donné les températures des paliers d'invariance, celles des fins de fusion et a permis de construire les diagrammes de Tammann des invariants.

En fait, il existe trois invariants : à —104, à —100 et à —73°,1C. Le plus bas est un eutectique entre un quart d'hydrate $H_2O\,(HClO_4)_4$ et... peut-être $HClO_4$, le second est une transformation allotropique du quart d'hydrate et le troisième une transition de décomposition de ce quart d'hydrate.

Les paliers ont été déterminés et identifiés comme suit :

Les échantillons étaient obtenus par pesées d'acide anhydre, préparé par une méthode décrite (5), et d'acide concentré commercial, vérifié et dosé avec précision. Ces échantillons étaient dosés en fin d'expérience pour en vérifier la non-hydratation.

Les températures en cours d'analyse étaient détectées par des thermocouples en « pallaplat » plongeant nus dans les échantillons.



Ceux-ci étaient « trempés » à vitesse maximale dans l'azote liquide puis analysés à l'échauffement. Après dévitrification, ils donnaient entre 95,4 et 100 % deux paliers bien définis et séparables l'un à —104°, l'autre à —100° puis un accident mal défini au voisinage de —73°. Entre 84,8 et 95,4 % le palier à —104° n'existait pas, par contre celui à —100° était très net et l'accident mal défini subsistait.

J'ai pu montrer que le palier bas était stable en utilisant une technique classique de l'école Rollet (chauffage jusqu'à disparition de ce palier et de ses germes; c'est-à-dire jusqu'à mi-second palier, suivi d'un refroidissement puis d'une nouvelle analyse à l'échauffement). Le premier palier a toujours subsisté. Il doit donc être considéré comme stable.

Le second palier est lui aussi stable.

Il a fallu ensuite déterminer la nature de l'accident à —73°. Sa persistance et sa stabilité relative dans les conditions d'expérience pouvaient faire penser à un nouvel invariant, alors que sa forme laissait des doutes. On pouvait penser que celle-ci était due essentiellement à une déformation

des courbes d'analyse thermique, conséquence de la très forte endothermicité du palier à —100°. On a donc maintenu le bloc d'analyse environ 2 h à —90° puis on a procédé à l'analyse thermique. Ceci a fait apparaître dans tous les cas de très beaux paliers à —73°,1 correspondant à un troisième invariant.

Les identifications définitives ont été faites par calorimétrie des invariants et détermination du liquidus.

Les mesures des températures de fin de fusion et des solubilités à différentes températures conduisent à un même liquidus pratiquement continu, depuis la transformation du monohydrate jusqu'au voisinage immédiat de l'acide absolu.

Réservant le cas limite de $HClO_4$, il n'y a donc pas de fusion congruente dans cette région.

Le diagramme de Tammann de l'accident à —104° est mal défini et petit (*fig.*) mais semble croître vers les plus hautes concentrations. Les deux autres sont maximaux pour la composition 95,4 % qui correspond au quart d'hydrate et nuls pour celle du monohydrate. Le palier à —100° semble s'annuler vers 99,6 % et celui à —73°,1 vers 99,0 %. Ces deux points coïncident bien avec le liquidus.

De plus, j'ai essoré à —90° environ le solide obtenu. Sa concentration est effectivement très voisine de 95,4 %. Ceci confirme l'existence du quart d'hydrate.

On peut donc présumer que le palier à —104° est un eutectique entre le quart d'hydrate et... peut-être l'acide anhydre. Mais il est certain que :

— le palier à —100° correspond à la transformation :

$$H_2O(HClO_4)_4\alpha \rightarrow H_2O(HClO_4)_4\beta;$$

— le palier à —73°,1 correspond à la décomposition :

$$H_2O(HClO_4)_4\beta \rightarrow H_2O.HClO_4 + \text{liq.}$$

En résumé, si les mesures de Van Wyk semblent dépassées, il y a aussi infirmation d'une partie au moins des conclusions de Rossolovski et Zinoviev. L'acide absolu solide ne peut être un mélange contenant du monohydrate et sa fin de fusion ne peut être F —40°. Ceci est une confirmation d'une partie des conclusions de Trowbridge, Dahl et Taylor. Mais il existe surtout un quart d'hydrate qui se présente sous deux variétés allotropiques. Un tel sous-hydrate existe déjà pour HNO_3 (6).

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) VAN WYK, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 48, 1906, p. 1.
(2) ROSSOLOVSKI et ZINOVIEV, *Zhur. Neorg. Chim.*, 3, 1958, p. 2382.
(3) DAHL, TROWBRIDGE et TAYLOR, *Inorganic Chem.*, 2, 1963, p. 654.
(4) MASCHERPA, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1132.
(5) MASCHERPA, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1800.
(6) A. POTIER et J. POTIER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1474.

(*Chaire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure et les propriétés des phases intermédiaires du système alumine-oxyde de germanium.* Note (*) de Mme **Monique Perez y Jorba**, MM. **Paul Tarte** et **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système alumine-oxyde de germanium nous a permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs phases nouvelles. Deux d'entre elles sont importantes par suite des analogies qu'elles présentent avec les silicates d'aluminium. Leur étude permet de préciser certaines caractéristiques du système alumine-silice.

Dans cette Note nous nous proposons de décrire les propriétés de ces deux phases A et B.

Nos échantillons sont préparés soit par coprécipitation à l'état amorphe [1], soit par réaction à l'état solide à partir d'alumine α et d'oxyde de germanium GeO_2. Les traitements thermiques à des températures supérieures à 1200°C sont effectués en ampoules scellées pour éviter l'évaporation de l'oxyde de germanium.

a. La première phase A apparaît seule à 900° dans un échantillon contenant 33,3 % Al_2O_3. Sa formule est donc voisine de $Al_2O_3 . 2\,GeO_2$ ou $Al_2Ge_2O_7$. De part et d'autre de cette composition, elle est accompagnée d'alumine α ou d'oxyde de germanium. Elle est donc la seule phase du système stable à 900°.

A 1100°, son domaine d'homogénéité est beaucoup plus important puisqu'il s'étend de 15 % Al_2O_3 à 35 % Al_2O_3.

A 1350°, cette phase se décompose en un mélange d'oxyde GeO_2 et de phase B. A cette température l'oxyde GeO_2 est vitreux mais il cristallise par chauffage de quelques minutes à plus basse température (*fig.* 1).

La structure de la phase $Al_2Ge_2O_7$ n'a pu être complètement déterminée. Son diagramme de Debye-Scherrer (*fig.* 2) présente un certain nombre d'interférences pouvant s'interpréter à l'aide de deux paramètres $a \simeq 5{,}06$ Å; $b \simeq 9{,}18$ Å. Ce résultat peut être rapproché de ceux obtenus dans l'étude

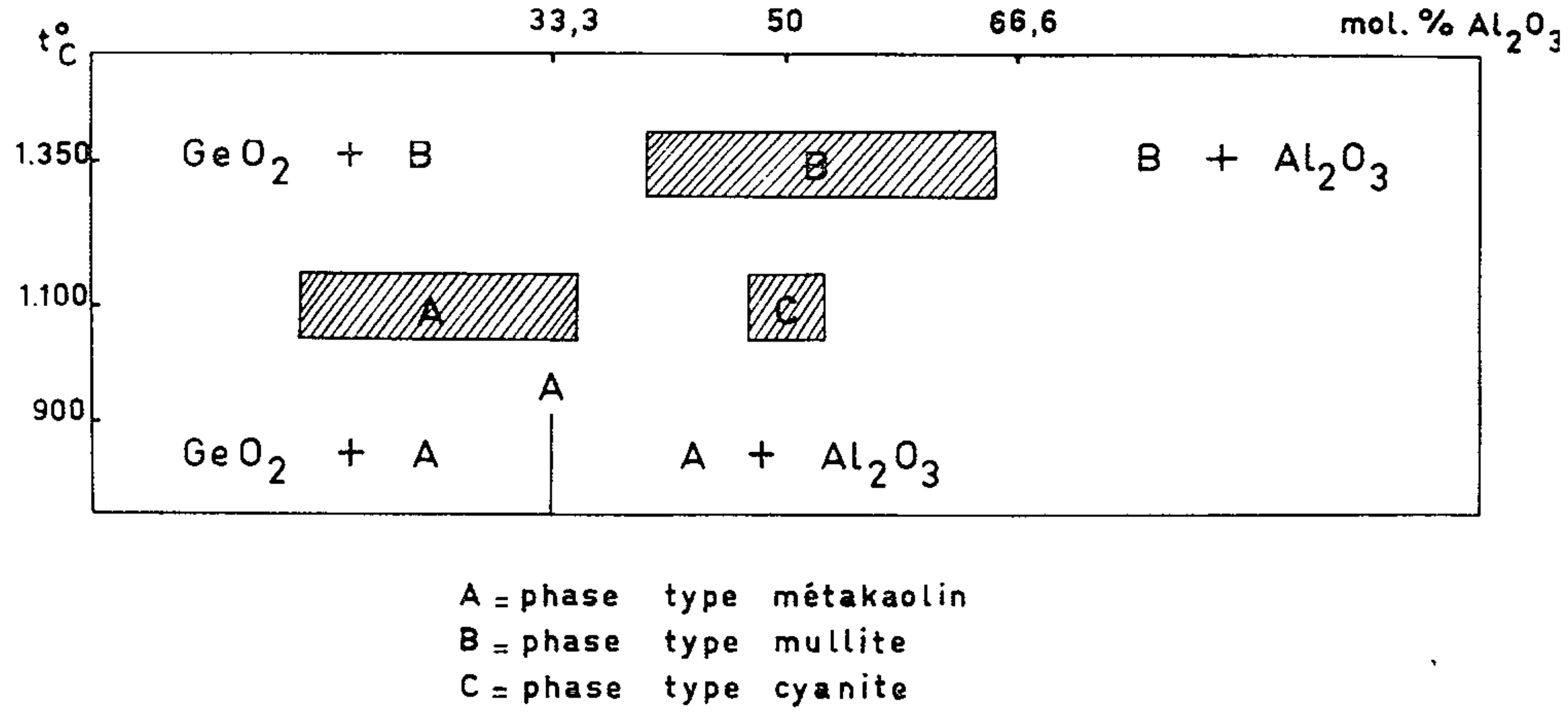


Fig. 1. — Domaines d'existence des trois phases observées dans le système Al_2O_3-GeO_2.

du métakaolin $Al_2Si_2O_7$ préparé par déshydratation de la kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ de structure pseudo-monoclinique ($a = 5,14$ Å ; $b = 8,93$ Å ; $c = 7,37$ Å ; $\alpha = 91°8$; $\beta = 104°5$; $\gamma = 90°$) (2). Dans la structure du métakaolin les paramètres a et b sont sensiblement conservés mais l'élimination de l'eau entraîne un effrondement de la structure le long de l'axe c avec disparition de la périodicité (3). La phase $Al_2Ge_2O_7$ semble présenter une structure de même type; le paramètre c n'a pu être déterminé.

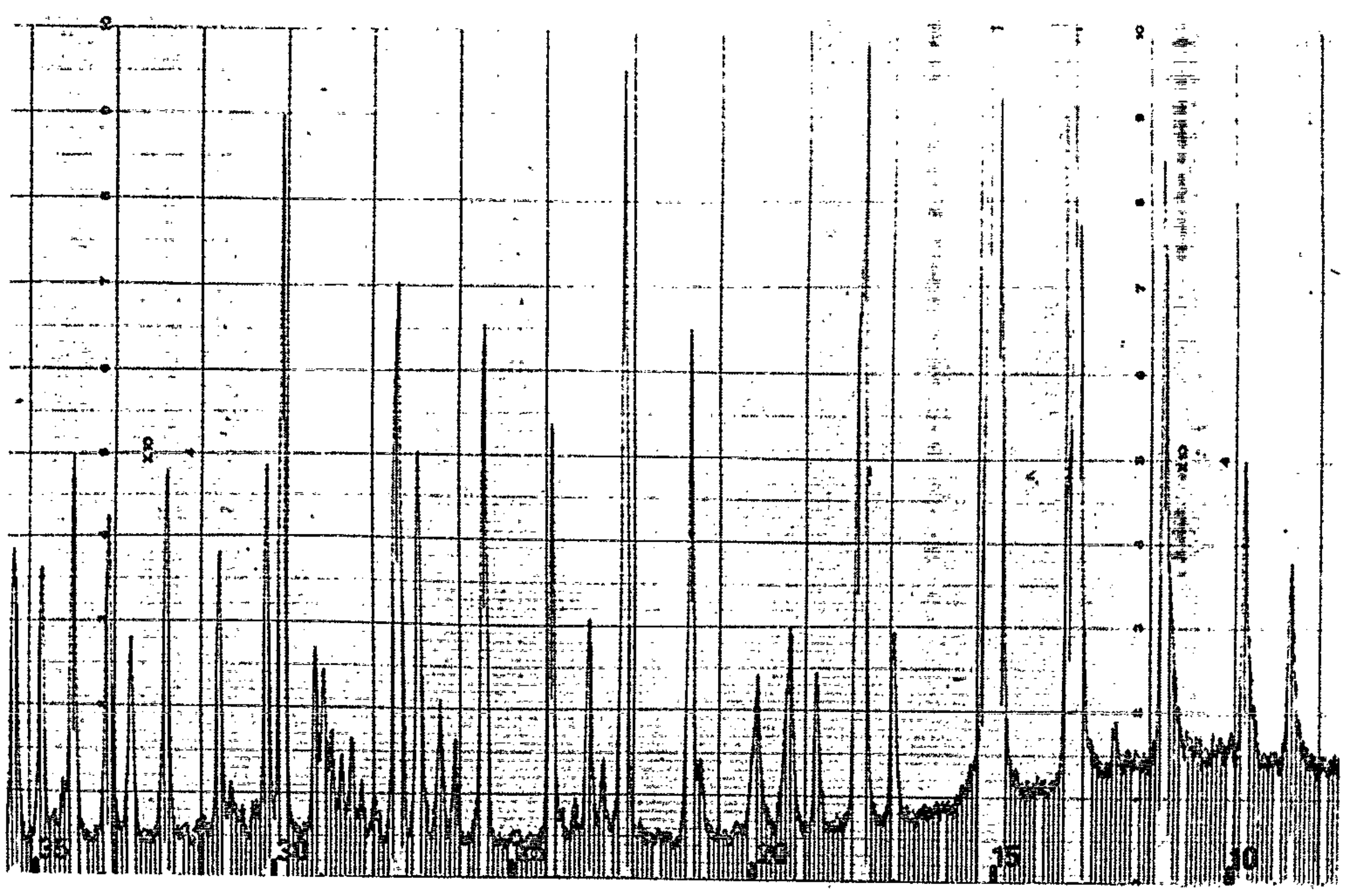


Fig. 2. — Diagramme de Debye-Scherrer ($\lambda_{K\alpha_1 Cu} = 1,5405$ Å) de la phase $Al_2Ge_2O_7$ après chauffage à 1100°C.

b. La deuxième phase B a une structure orthorhombique de type mullite (*fig.* 3). Son domaine d'homogénéité, très important à 1350°C s'étend de 40 % Al_2O_3 à 65 % Al_2O_3 (*fig.* 1) environ et les paramètres cristallins varient régulièrement :

Al_2O_3 (mol %).	*a.*	*b.*	*c.*
50 ($Al_2O_3.GeO_2$)	7,648 Å	7,793 Å	2,930 Å
60 ($3Al_2O_3.2GeO_2$	7,664	7,780	2,926
66,6 ($2Al_2O_3.GeO_2$) (traces Al_2O_3)	7,672	7,779	2,924
$2Al_2O_3.SiO_2$ (4)	7,583	7,681	2,885

Le spectre infrarouge d'échantillons contenant 50 à 60 % Al_2O_3 est extrêmement caractéristique au double point de vue position et profil des bandes d'absorption (*fig.* 4). L'allure très diffuse de ces bandes confirme qu'il s'agit bien d'une phase désordonnée de type mullite et non d'une structure de type sillimanite (5).

Ces résultats semblent susceptibles d'apporter quelques renseignements sur le système Al_2O_3-SiO_2. On sait en effet que dans le domaine de composition 50 % Al_2O_3-66,6 % Al_2O_3 apparaissent deux phases : l'une $2Al_2O_3.SiO_2$ la mullite ([6]); l'autre Al_2O_3 SiO_2 existant sous trois formes allotropiques

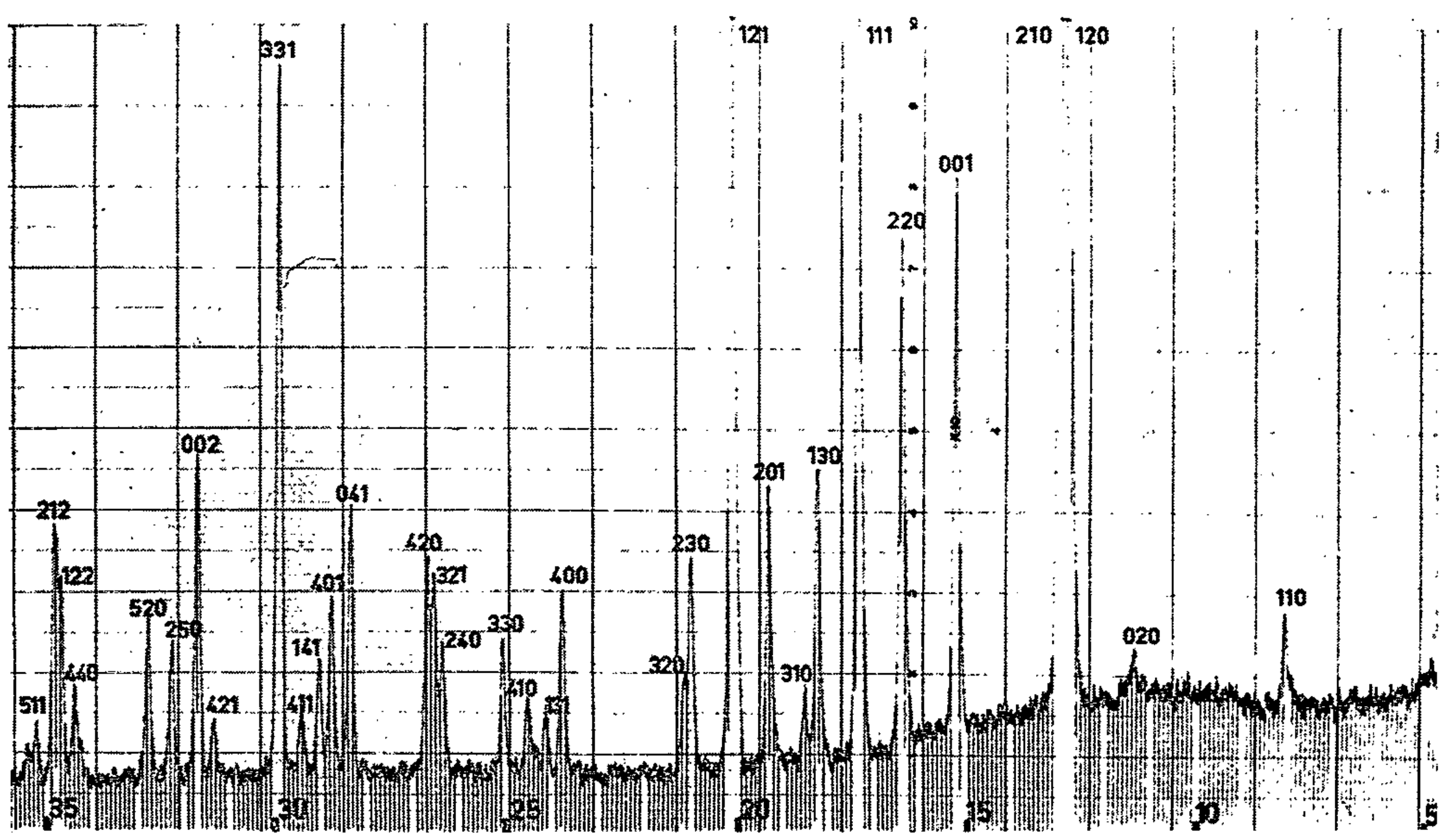


Fig. 3. — Diagramme de Debye-Scherrer ($\lambda_{K\alpha, Cu}$ = 1,5405 Å) de la phase de type mullite de composition $Al_2O_3.GeO_2$ après chauffage à 1350°.

(cyanite, andalusite, sillimanite). L'analogie entre les diagrammes de la mullite et de la sillimanite, ($a_{\text{sillimanite}} \simeq a_{\text{mullite}}$; $b_{\text{sillimanite}} \simeq b_{\text{mullite}}$; $c_{\text{sillimanite}} — 2c_{\text{mullite}}$) conduisait à penser que la mullite pouvait être considérée comme une forme

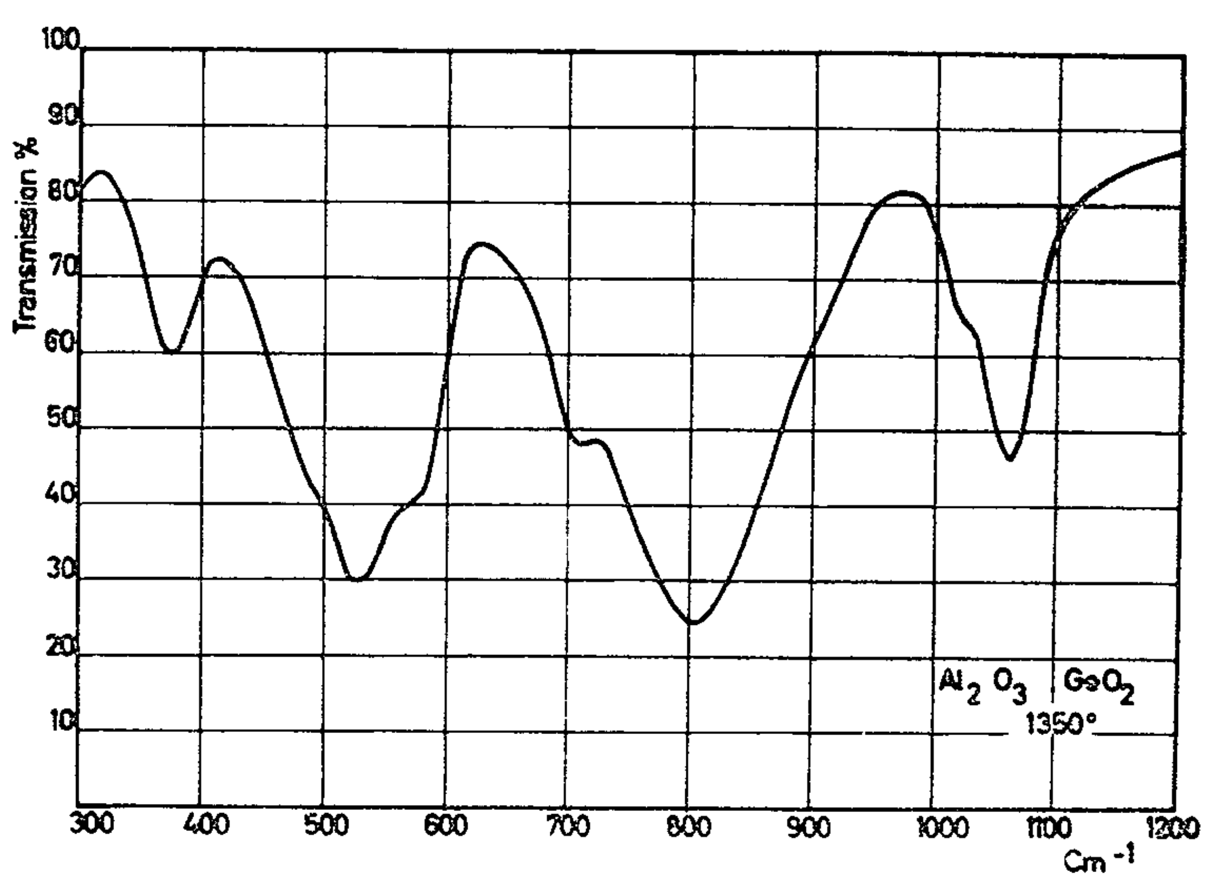


Fig. 4. — Spectre infrarouge de la phase $Al_2O_3.GeO_2$.

désordonnée de la sillimanite. Mais la faible étendue du domaine d'homogénéité de la mullite n'avait pas permis de confirmer cette hypothèse.

Dans le système Al_2O_3-GeO_2 au contraire le domaine d'homogénéité de la phase mullite comprend la composition $Al_2O_3.GeO_2$. Par broyage et chauffage à 1100° d'un échantillon de cette composition, on observe l'apparition d'une troisième phase C (*fig.* 1) analogue à la cyanite, l'une des formes allotropiques de Al_2SiO_5, ce qui tend à confirmer l'hypothèse de l'existence de la mullite comme forme désordonnée de haute température dans le système Al_2O_3-SiO_2.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) J. STOCKER et R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 431.
(2) G. W. BRINDLEY et KEITH ROBINSON, *Mineral. Mag.*, 27, n° 194, 1946, p. 242-253.
(3) G. W. BRINDLEY et M. NAKAHIRA, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 1959, p. 311-324.
(4) R. SADANAGA, M. TOKONAMI et Y. TAKEUCHI, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 65.
(5) P. TARTE, *Silicates industriels*, 24, 1959, p. 7.
(6) S. ARAMAKI et R. ROY, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 45, 1962, p. 229-242.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique Vitry-sur-Seine,*
Institut de Chimie de Liége.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention des solutions solides d'oxydes d'uranium et de thorium par décomposition d'oxalate mixte.* Note (*) de MM. **André M. Badard** et **Jacques M. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

L'existence d'un oxalate mixte de thorium (IV) et uranium (IV) :

$$Th_xU_y(C_2O_4)_2, 6H_2O\ (x+y=1)$$

est mise en évidence. Ce complexe organique mixte, soumis à une pyrolyse, effectuée en atmosphère réductrice, conduit à une solution solide des oxydes de thorium (IV) et uranium (IV) : $x ThO_2.y UO_2$ dès 700°C.

Quelques travaux récents [(1) à (5)] ont montré que la pyrolyse, effectuée en atmosphère convenable, des oxalates de thorium (IV), $Th(C_2O_4)_2$, 6 H_2O et uranium (IV) : $U(C_2O_4)_2$ 6 H_2O conduisait aux oxydes correspondants : ThO_2 et UO_2. Cependant il ne semble pas, jusqu'à présent, qu'on ait cherché à préparer des solutions solides de ces deux oxydes en soumettant à la thermolyse un complexe organique bien défini contenant les deux métaux (6). Les méthodes préconisées pour l'obtention de telles solutions solides sont en effet rendues laborieuses par la nécessité de faire réagir à l'état solide deux oxydes réfractaires. En général, le mélange intime des réactifs doit être chauffé à des températures comprises entre 1 000 et 1 200°C pendant plusieurs heures afin d'aboutir à une dissolution complète. Les phases obtenues dans ces conditions sont très bien cristallisées mais peu réactives.

Dans la présente Note, nous montrerons comment, seul, un oxalate mixte de thorium (IV) et d'uranium (IV) soumis à une pyrolyse effectuée en atmosphère convenable, conduit dès 700°C à une solution solide des oxydes UO_2 et ThO_2.

La préparation de l'oxalate mixte de thorium (IV) et uranium (IV) consiste à précipiter par de l'acide oxalique une solution contenant de l'uranium (IV) et du thorium (IV) en proportions variables selon la réaction :

$$x Th^{4+} + y U^{4+} + 2C_2O_4^{--} + 6H_2O \rightarrow Th_xU_y(C_2O_4)_2 6H_2O,$$

avec

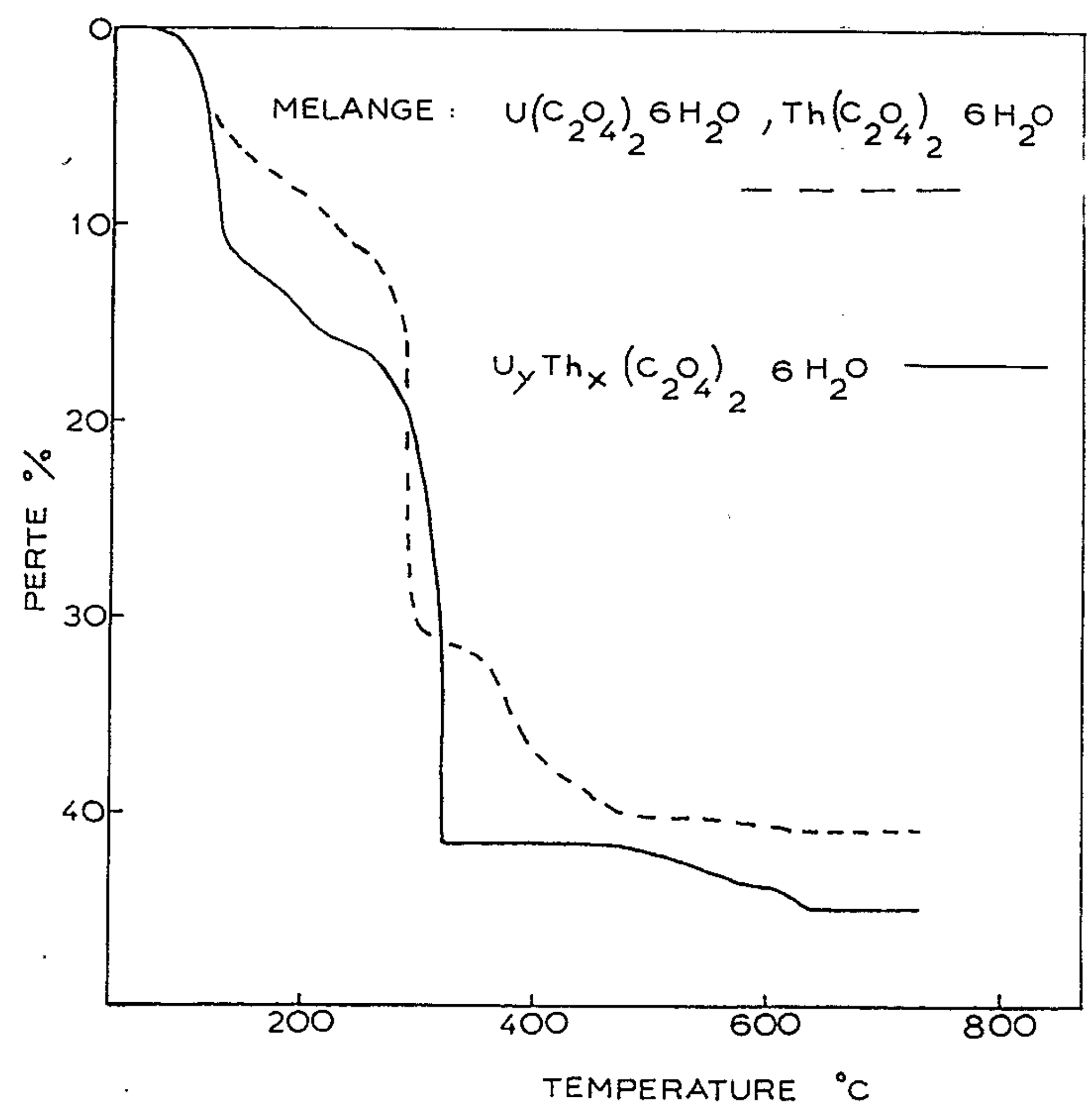
$$\frac{\text{Thorium}}{\text{Uranium}} = \frac{x}{y}, \quad \text{et} \quad x+y=1,$$

L'analyse radiocristallographique permet d'affirmer le caractère mixte du composé ainsi obtenu. On trouvera dans le tableau ci-dessous la

comparaison entre les distances interréticulaires présentées par l'oxalate mixte ($x/y = 1$) et les deux oxalates simples.

$Th(C_2O_4)_2 6H_2O$.......	7,98	6,51	5,53	4,60	3,25	2,91	2,28	2,17	2,06
$Th_{0,5}U_{0,5}(C_2O_4)_2 6H_2O$.	7,90	6,44	5,48	4,54	3,20	2,87	2,27	2,14	2,02
$U(C_2O_4)_2 6H_2O$........	7,84	6,37	5,42	4,51	3,19	2,85	2,25	2,12	2,01

Par ailleurs, la différence de comportement, lors de leur pyrolyse à l'air entre un mélange des deux oxalates et le sel mixte confirme encore l'individualité du sel $Th_xU_y(C_2O_4)_2\,6\,H_2O$ obtenu par nous. La figure 1 représente les résultats de cette analyse thermogravimétrique pour un



rapport $x/y = 1$. Dans le cas du mélange les deux oxalates se décomposent chacun pour son propre compte [sel d'uranium (IV) : 270°C; sel de thorium (IV) = 330°C]; dans le cas du sel mixte, au contraire, l'allure de la courbe de thermolyse ressemble à celles des oxalates simples tout en présentant un caractère intermédiaire.

Comme pour les oxalates simples d'uranium (IV) : $U(C_2O_4)_2\,6\,H_2O$ et de thorium (IV) : $Th(C_2O_4)_2\,6\,H_2O$ la pyrolyse de l'oxalate mixte $Th_xU_y(C_2O_4)_2\,6\,H_2O$ est terminée entre 400 et 500°C. Le résidu noir, obtenu alors, soumis à l'analyse radiocristallographique, est constitué par des phases dont la nature dépend du caractère oxydant ou réducteur de l'atmosphère dans laquelle la thermolyse a été effectuée.

L'oxalate mixte, décomposé à l'air à 500°C, conduit à un mélange d'oxydes ThO_2 et UO_z ($2 < z < 3$), qui se transforme en oxyde U_3O_8 et

thorine par chauffage à des températures comprises entre 800 et 1 000°C.

La thermolyse de l'oxalate mixte effectuée à 500°C en atmosphère réductrice (hydrogène) conduit à un résidu noir, stable à l'air et très finement cristallisé. Les raies du cliché de diffraction X d'un tel produit sont en effet très larges et ne sont donc pas justiciables d'une analyse radiocristallographique précise. Cependant, les positions des halos de ce spectre, comparables à celles des raies fournies par les oxydes ThO_2 et UO_2 montrent déjà l'existence d'une structure cubique du type fluorine encore mal organisée.

Afin d'obtenir des phases mieux cristallisées, se prêtant aisément à une analyse radiocristallographique, nous avons fait subir au résidu de décomposition en atmosphère réductrice, des chauffages en atmosphère inerte (argon) pendant une douzaine d'heures à des températures comprises entre 500 et 1 000°C.

L'examen aux rayons X des produits ainsi obtenus montre que la solution solide $x ThO_2 — y UO_2$ se forme entre 500 et 700°C à partir d'une solution solide plus riche en thorine comme le prouve le déplacement des raies sur le diagramme Debye et Scherrer. Tout recuit à une température supérieure à 700°C provoque seulement une augmentation de la taille des cristallites, témoignée par l'amincissement des raies sur les clichés de diffraction X.

Par ailleurs, le fait que les phases ThO_2 et UO_2 n'apparaissent jamais dans les résidus de pyrolyse, prouve que celles-ci ne constituent pas une étape intermédiaire dans la formation de la solution solide de ces deux oxydes. Par contre, la décomposition en atmosphère réductrice du mélange des deux oxalates : $Th(C_2O_4)_2\, 6\, H_2O$ et $U(C_2O_4)_2\, 6\, H_2O$ conduit invariablement à un mélange des deux oxydes ThO_2 et UO_2 qui ne se dissolvent pas encore mutuellement à 900°C.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) V. M. PADMANABHAN, S. C. SARAIYA et A. K. SUNDARAM, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 12, 1960, p. 356-359.

(2) F. CAPPELLINA, V. CARASSITI et G. FABBRI, *Ann. Chim. Ital.*, 50, 1960, p. 615.

(3) W. W. WENDLANDT, T. D. GEORGE et G. R. HORTON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17, 1961, p. 273.

(4) P. BUSSIÈRE, B. CLAUDEL, J. P. RENOUF, Y. TRAMBOUZE et M. PRETTRE, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 668.

(5) R. BRESSAT, B. CLAUDEL et Y. TRAMBOUZE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 464-470.

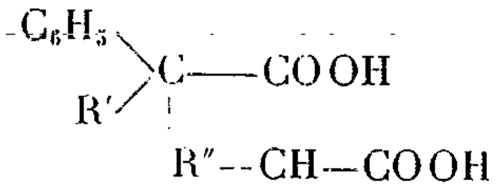
(6) Nous venons toutefois d'avoir connaissance d'un brevet de CACCIARI, COGLIATI, de LEONE et FERRARI (*Chem. Abstracts*, 58, 1963, n° 12277 *h*) faisant état de la décomposition d'un oxalate mixte pour obtenir de telles solutions solides.

(*Laboratoire de Chimie minérale et analytique,*
Faculté des Sciences de Lyon, 1, *rue Raulin, Lyon, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les acides α-phényl α-éthyl α′-alcoylsuccinique et α-phényl α-n-propyl α′-alcoylsucciniques et leurs dérivés.* Note (*) de M. **Roger Robin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les modes opératoires ayant permis l'obtention des acides α-phényl α-méthyl α′-alcoylsucciniques sont étendus à la préparation des acides α-phényl α-éthyl α′-alcoylsucciniques et α-phényl α-n-propyl α′-alcoylsucciniques et de leurs dérivés (esters-nitriles, acides-nitriles, imides, anhydrides, etc.).

Poursuivant l'étude des acides α-phényl α, α′-dialcoylsucciniques du type



(I)

$$R'' = \begin{cases} CH_3,\ C_2H_5 \\ n\text{-}C_3H_7,\ n\text{-}C_4H_9 \end{cases}$$

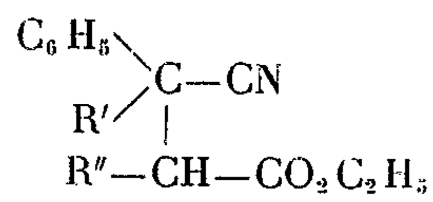
nous avons pu étendre à la préparation des acides α-éthylés ($R' = C_2H_5$) et α-n-propylés ($R' = n\text{-}C_3H_7$) les modes opératoires nous ayant permis d'obtenir les termes α-méthylés ($R' = CH_3$) [(1), (2)]. Nous indiquons dans la présente Note les constantes physiques des composés nouveaux obtenus.

Les esters-nitriles (II) figurant dans le tableau I sont obtenus par condensation des esters α-bromés sur les phénylacoylacétonitriles correspondants avec des rendements de 60 à 65 %.

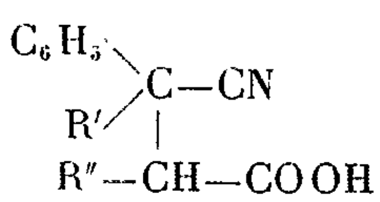
TABLEAU I.

R′.	R″.	Formules.	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.
C_2H_5	$n\text{-}C_3H_7$	$C_{17}H_{23}NO_2$	121-122/0,6	1,4989
C_2H_5	$n\text{-}C_4H_9$	$C_{18}H_{25}NO_2$	131/0,6	1,4955
$n\text{-}C_3H_7$	$n\text{-}C_4H_9$	$C_{19}H_{27}NO_2$	150-152/1	1,4938

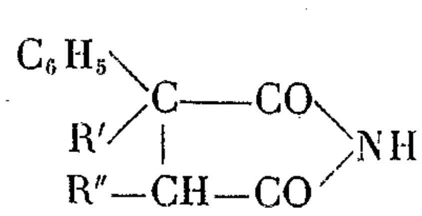
La saponification des esters-nitriles nous a conduit à des huiles qui se décomposent partiellement à la distillation. Un seul de ces acides-nitriles (III) huileux a pu être cristallisé mais tous se transposent en imides (IV) (tableau II) au sein de l'alcool absolu.



(II)



(III)



(IV)

TABLEAU II.

R′.	R″.	Formules.	Acides-nitriles (III) F (°C).	Imides (IV) F (°C).
C_2H_5	$n\text{-}C_3H_7$	$C_{15}H_{19}NO_2$	(Huile)	60
C_2H_5	$n\text{-}C_4H_9$	$C_{16}H_{21}NO_2$	88	91
$n\text{-}C_3H_7$	$n\text{-}C_4H_9$	$C_{17}H_{23}NO_2$	(Huile)	63

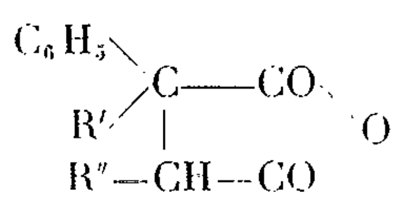
L'hydrolyse acide de ces acides-nitriles nous conduit à un mélange d'imide (IV) de diacide (I) et d'anhydride (V) dans des proportions variant selon les radicaux alcoylés. La proportion d'anhydride augmente au détriment du diacide avec la condensation en carbone du radical en α'. De même la cristallisation de ces diacides devient de plus en plus difficile, certains se présentent sous forme d'huile se décomposant à la distillation.

Dans le tableau ci-dessous figurent les constantes des diacides et des anhydrides. Ces anhydrides ont été également obtenus par action du chlorure de thionyle sur les diacides correspondants.

TABLEAU III.

		Diacides.		Anhydrides.		
R'.	R".	Formules.	F (°C).	Formules.	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.
C_2H_5	n-C_3H_7	$C_{15}H_{20}O_4$	167	$C_{15}H_{18}O_3$	$152/_2$	1,5186
C_2H_5	n-C_4H_9	$C_{16}H_{22}O_4$	(Huile)	$C_{16}H_{20}O_3$	$142/_1$	1,5162
n-C_3H_7	CH_3	$C_{14}H_{18}O_4$	156	$C_{14}H_{16}O_3$	$146/_2$	1,5218
n-C_3H_7	C_2H_5	$C_{15}H_{20}O_4$	161	$C_{15}H_{18}O_3$	$136/_1$	1,5196
n-C_3H_7	n-C_3H_7	$C_{16}H_{22}O_4$	(Huile)	$C_{16}H_{20}O_3$	$145/_1$	1,5172
n-C_3H_7	n-C_4H_9	$C_{17}H_{24}O_4$	(Huile)	$C_{17}H_{22}O_3$	$141/_{0,8}$	1,5152

L'action du sulfate de méthyle au sein du méthanol sur le sel de sodium de ces diacides nous a conduit au diester correspondant (VI) dont les constantes figurent dans le tableau IV.


(V)

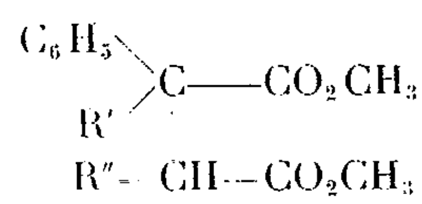
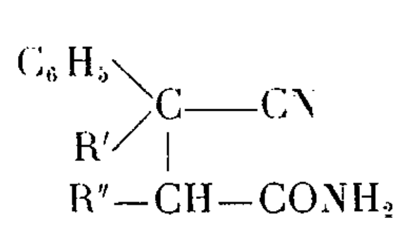

(VI)

TABLEAU IV.

R'.	R".	Formules.	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.
C_2H_5	CH_3	$C_{15}H_{20}O_4$	$134/_2$	1,5078
»	C_2H_5	$C_{16}H_{22}O_4$	$129/_2$	1,5046
»	n-C_3H_7	$C_{17}H_{24}O_4$	$152/_3$	1,5024
»	n-C_4H_9	$C_{18}H_{26}O_4$	$150/_2$	1,5005
n-C_3H_7	CH_3	$C_{16}H_{22}O_4$	$155/_5$	1,5068
»	C_2H_5	$C_{17}H_{24}O_4$	$132/_2$	1,5023
»	n-C_3H_7	$C_{18}H_{26}O_4$	$134/_1$	1,4989
»	n-C_4H_9	$C_{19}H_{28}O_4$	$143/_1$	1,4978

Enfin par action du chlorure de thionyle et de l'ammoniaque sur les acides-nitriles nous avons obtenu les amides-nitriles (VII) qui se cyclisent en milieu basique pour donner des imino-2 pyrrolidones (VIII) dont les constantes sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.


(VII)

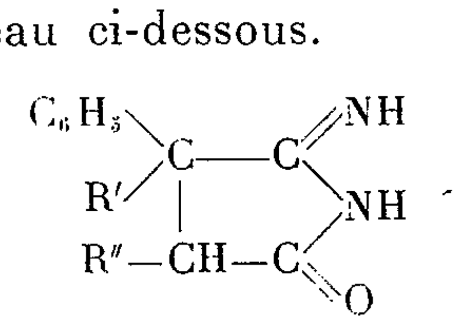

(VIII)

TABLEAU V.

R'.	R''.	Formules.	Amides-nitriles (VII) F (°C).	Imino-pyrrolidones (VIII) F (°C).
C_2H_5	CH_3	$C_{13}H_{16}N_2O$	181	271
»	C_2H_5	$C_{14}H_{18}N_2O$	167	226
»	n-C_3H_7	$C_{15}H_{20}N_2O$	208	228
»	n-C_4H_9	$C_{16}H_{22}N_2O$	199	188
n-C_3H_7	CH_3	$C_{14}H_{18}N_2O$	168	254
»	C_2H_5	$C_{15}H_{20}N_2O$	196	236
»	n-C_3H_7	$C_{16}H_{22}N_2O$	254	234
»	n-C_4H_9	$C_{17}H_{24}N_2O$	221	210

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) R. ROBIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 541.

(2) R. ROBIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3137.

(*Laboratoire de Chimie I, Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des magnésiens vinyliques sur les esters saturés et les composés carbonylés α, β-éthyléniques.* Note (*) de Mlle **Nicole Boccara** et M. **Pierre Maitte**, présentée par M. Georges Champetier.

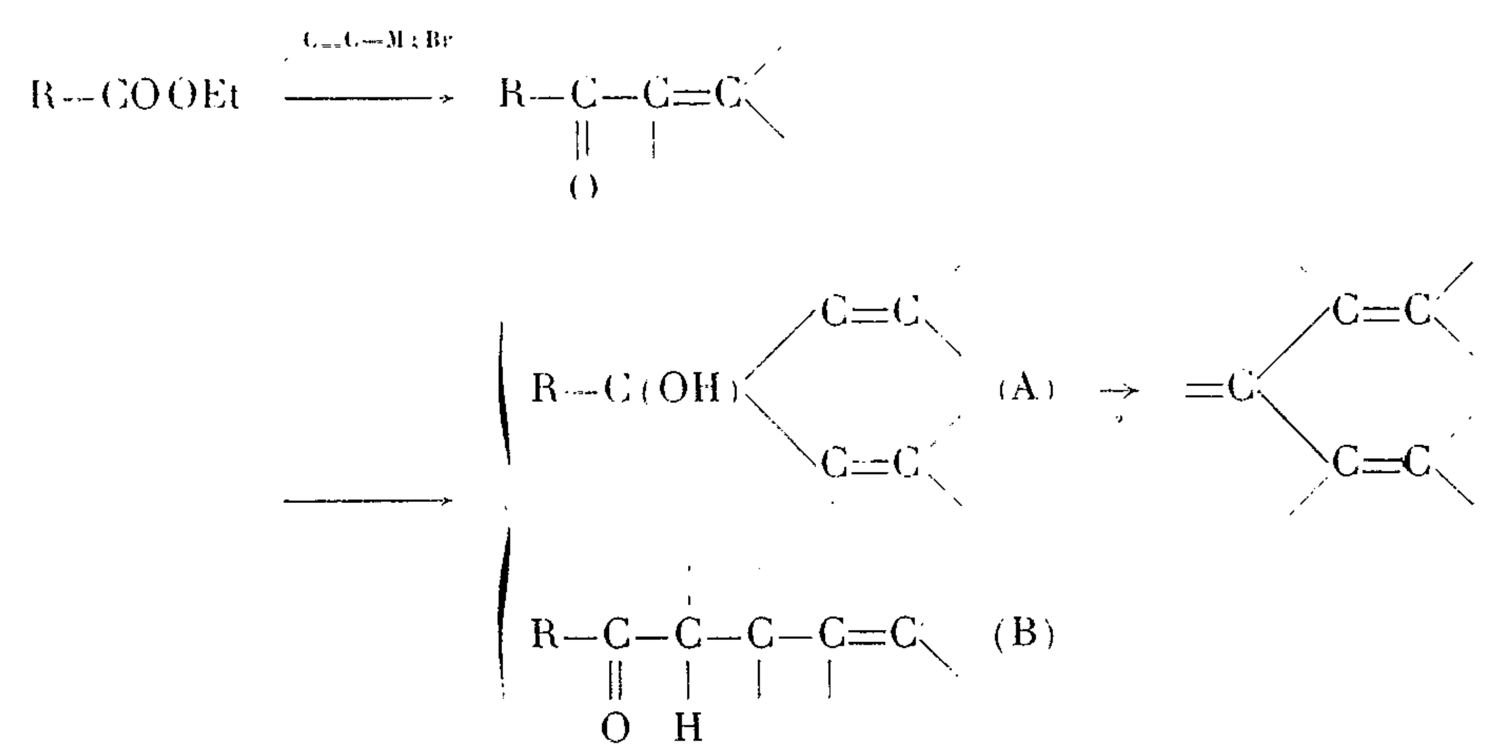
L'action des magnésiens vinyliques sur les esters saturés conduit d'abord à une cétone α, β-éthylénique; l'action ultérieure du magnésien, en plus de l'alcool biéthylénique attendu, fournit une cétone γ, δ-éthylénique résultant de l'addition 1-4 du réactif, addition très favorisée lorsque magnésien et cétone ont un groupement $=CH_2$ libre, et si l'ester est encombré.

Si les alcools allyliques $C=C-C(OH)$ sont aisément accessibles par action des magnésiens vinyliques sur les aldéhydes et cétones saturés [(1) à (4)], l'action de ces magnésiens sur les esters ou les composés carbonylés α, β-éthyléniques, qui doit conduire normalement aux alcools α, α'-biéthyléniques, ne nous a pas donné toujours le résultat attendu.

Plusieurs publications [(2), (4) à (7)] font état de la préparation de tels alcools, sans mentionner la présence de produits accessoirement formés.

Nous étant intéressés aux alcools α, α'-biéthyléniques dans l'intention d'étudier leur déshydratation en triènes conjugués croisés, nous nous sommes aperçus qu'en fait, dans le cas le plus général, l'alcool était accompagné de composés carbonylés.

Le premier stade de l'action d'un magnésien sur un ester, conduit dans le cas présent à une cétone α, β-éthylénique, sur laquelle un excès de magnésien réagit en donnant l'alcool biéthylénique ou une cétone γ, δ-éthylénique, par réaction de Kohler :



Nous avons donc essayé de connaître quelle était l'influence de la structure du magnésien sur l'orientation de la réaction et nous avons également envisagé l'action des magnésiens vinyliques sur les composés carbonylés α, β-éthyléniques.

Plusieurs facteurs peuvent intervenir dans la réaction et nous avons opéré dans des conditions aussi reproductibles que possible, en effectuant les réactions à 0°, addition du composé dans le magnésien en excès de 10 % et sans catalyseur, en milieu tétrahydrofuranne.

Les résultats ci-dessous (tableaux I et II) sont encore incomplets, l'estimation des pourcentages d'alcool et de cétone a été faite par chromatographie de vapeurs, la séparation par distillation est pratiquement impossible (résinification et déshydratation).

TABLEAU I.

Action des magnésiens vinyliques sur des esters saturés.

Ester.	Magnésien de	Alcool (A) (%).	Cétone (B) (%).	Rdt global (%).
$H.COOEt$	$CH_2=C(CH_3)Br$	60	40	50
	$CH_3-CH=CH-Br$	100	-	30
	$(CH_3)_2C=CHBr$	100 (*)	-	40
CH_3COOEt	$CH_2=C(CH_3)Br$	25	75	-
	$CH_3-CH=CHBr$	95	5	55
	$(CH_3)_2C=CHBr$	100	-	60
CH_3CH_2COOEt	$CH_2=C(CH_3)Br$	10	90	45
	$CH_3-CH=CH-Br$	40 (**)	60	-
	$(CH_3)_2C=CHBr$	85 (**)	15	40
$(CH_3)_2CH-COOEt$	$CH_2=C(CH_3)Br$	4	96	-
	$CH_3-CH=CHBr$	25 (**)	75	35
	$(CH_3)_2C=CHBr$	45 (**)	55	65

(*) En carbure de déshydratation après *transposition allylique*.
(**) Mélange alcool et carbure.

TABLEAU II.

Composé carbonylé.	Magnésien.	Alcool (A) (%).	Cétone (B) (%).	Rdt global (%).
$CH_3CH=CH-CHO$	$CH_2=C(CH_3)Br$	100	-	40
	$CH_3-CH=CHBr$	100	-	25
	$(CH_3)_2C=CHBr$	100	-	48
$CH_2=C(CH_3)CHO$	$CH_2=C(CH_3)Br$	70	30	50
$CH_3-CO-C(CH_3)=CH_2$	$CH_3-CH=CH-Br$	75	25	-
$CH_3-CO-CH=CH_2$	$(CH_3)_2C=CH-Br$	90	10	-
$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3$	$(CH_3)_2C=CH-Br$	100	-	50
	$CH_3-CH=CH-Br$	100	-	-
$Pr-CH=C(Et)CHO$	$(CH_3)_2C=CH-Br$	Alcool + aldéhyde prédominant		-
	$CH_3-CH=CH-Br$	Id.		-
	$CH_2=C(CH_3)Br$	Id.		-

Dans ce tableau I, il ressort que deux facteurs régissent nettement le rapport A/B : pour un même magnésien, la proportion de cétone est d'autant plus forte que la chaîne est plus longue ou ramifiée dans l'ester; par contre, les magnésiens du bromo-1 propène et du bromure d'isocrotyle conduisent toujours à moins de cétone que celui du bromo-2 propène.

Il faut donc admettre que la substitution à l'extrémité du système conjugué inhibe l'addition 1-4. L'explication peut en être trouvée dans l'effet d'hyperconjugaison du méthyle, qui est défavorable en -4 et plutôt favorable en position 3, effet d'ailleurs dans le même sens que l'effet donneur d'électrons.

Du tableau II, il ressort que l'action du magnésien du bromo-2 propène sur l'α-méthylacroléine donne sensiblement le même résultat que sur le formiate et que les composés bisubstitués en bout du système conjugué conduisent exclusivement à l'addition 1-2, la monosubstitution en -4 favorisant déjà beaucoup cette addition. Au contraire, la substitution en -3 permet la réaction 1-4.

Ces résultats concordent avec ceux obtenus avec les esters, le cas du formiate étant un peu spécial.

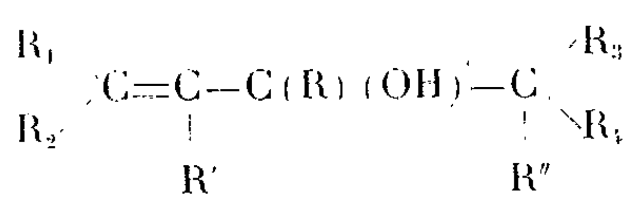
Il semble que la nature de la cétone α, β-éthylénique soit plus importante que celle du réactif de Grignard dans la compétition des additions. En effet, la synthèse du méthyl-2 hexadiène-1.4 ol-3 peut être envisagée par deux réactions :

a. magnésien du bromo-2 propène + crotonal;

b. magnésien du bromo-1 propène + α-méthylacroléine.

Dans le cas *b* seulement, l'alcool est souillé de la cétone isomère.

En conclusion, la réaction magnésienne conduit seulement à un alcool α, α'-biéthylénique



que si les réactifs sont tels que R_1, R_2, R_3, R_4 soient différents de H. Si R_1 et R_3 sont des H, les additions 1-2 et 1-4 deviennent concurrentes. Enfin, dans le cas de l'action sur un ester, la quantité de cétone formée augmente avec l'encombrement au voisinage de la fonction.

Ces premiers résultats sont donc en accord avec ceux de Colonge ([8]) sur l'addition des magnésiens saturés sur les cétones α, β-éthyléniques, et également étayés par ceux de J. M. Petersen ([9]) sur les esters insaturés.

CONSTANTES DES PRODUITS OBTENUS PURS :

Méthyl-2 hexadiène-1.4 ol-3, CH_3—CH=CH—CHOH—$C(CH_3)$=CH_2 : $n_D^{20,8}$ 1,4676 par bromo-2 propène + aldéhyde crotonique. $É_{15}$ 57-58°; Rdt 40 %.

Heptadiène-2.5 ol-4, CH_3—CH=CH—CHOH—CH=CH—CH_3 : $É_{16}$ 65°.

Diméthyl-2.6 heptadiène-1.3.5, CH_2=$C(CH_3)$CH=CH—CH=$C(CH_3)_2$: $n_D^{21,2}$ 1,5190 par déshydratation (avec transposition allylique) du diisocrotylcarbinol. $É_{13}$ 57-58°. Analyse : calculé %, C 88,52; H 11,47; trouvé %, C 85,10; H 11,85. Rdt 40 %.

Diisocrotylméthylcarbinol, CH_3–$C(CH_3)$=CH–C(OH) (CH_3)–CH=$C(CH_3)_2$: Triméthyl-2.4.6 heptadiène-2.5 ol-4. F 56°; $É_{19}$ 76-77°. Analyse : calculé %, C 77,9; H 11,68; trouvé %, C 77,49; H 11,63. Rdt 60 %.

Méthyl-2 heptadiène-2.5 ol-4, $(CH_3)_2C{=}CH{-}CHOH{-}CH{=}CH{-}CH_3$: $É_{20}$ 79-81°. Analyse : calculé %, C 76,1 ; H 11,1 ; trouvé %, C 76,30 ; H 10,93. $n_D^{20,6}$ 1,4850.

Ce produit, par H_2SO_4 N/10, se transpose et déshydrate en un carbure, $É_{14}$ 35-36°. Analyse : calculé %, C 88,88 ; H 11,11 ; trouvé %, C 87,84 ; H 11,32. $n_D^{20,6}$ 1,5242 pour un méthyl-2 heptadiène, auquel le spectre infrarouge permet d'attribuer la structure du méthyl-2 heptadiène-1.3.5.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) H. NORMANT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 314.
(2) V. LÉVY, *Thèse Ing. Docteur*, Paris, 1958, n° 568.
(3) V. LÉVY et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 202.
(4) H. NORMANT et P. MAITTE, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 951.
(5) P. CRESSON et H. NORMANT, résultats inédits.
(6) H. NORMANT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1111.
(7) M. JULIA et J.-M. SURZUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1629.
(8) J. COLONGE, *Bull. Soc. Chim.*, 2, 1935, p. 754.
(9) J. M. PETERSEN, *Acta Chim. Scand.*, 17, 1963, p. 825.

(*Laboratoire de Chimie XIV, Faculté des Sciences,
8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Un aspect complémentaire de la réaction de Prins, la réaction de l'aldéhyde formique sur le méthyl-2 butène-2*. Note de M. **Claude Agami**, présentée par M. Georges Champetier.

La condensation thermique de l'aldéhyde formique sur le méthyl-2, butène-2 met en évidence à côté de la réaction de Prins, une dégradation de l'alcool insaturé obtenu qui redonne de l'aldéhyde formique et du méthyl-2 butène-1. La condensation catalytique, elle, ne montre pas ce phénomène.

L'aldéhyde formique peut donner lieu, avec les oléfines, à trois réactions différentes :

A. Une réaction en milieu aqueux en présence d'un acide minéral habituellement l'acide sulfurique, qui conduit à deux composés principaux : un glycol 1-3 et son formal cyclique ou *m*-dioxanne. C'est la réaction de Prins classique [1] dont nous ne nous occuperons pas ici.

B. Une réaction en milieu anhydre, à la température ordinaire, catalysée par un acide de Lewis, le plus souvent $SnCl_4$.

C. Dérivant de cette dernière, une réaction en milieu anhydre à haute température, avec de l'acide acétique comme catalyseur et comme solvant.

Les réactions B et C donnent des alcools β insaturés (B) ou leurs acétates (C); beaucoup moins étudiées et plus récentes [[2], [3]], elles semblent jusqu'à présent conduire à des composés de configuration identique.

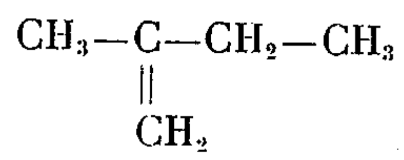
Ayant effectué la condensation thermique de l'aldéhyde formique sur le méthyl-2 butène-2, dans le cadre général de nos études sur la stéréochimie de ce type de réaction de Prins, nous avons constaté la présence, dans les produits de la réaction de trois composés qui ne correspondent pas, pour deux d'entre eux, aux résultats habituels.

En effet, après avoir chauffé à 185° pendant 56 h dans un autoclave un mélange équimoléculaire de méthyl-2 butène-2 à 99 % de pureté et de trioxyméthylène, en présence d'acide et d'anhydride acétique comme solvants; on obtient avec un rendement de 36 % une fraction bouillant à 72-75°/40 mm, pour laquelle le spectre infrarouge et l'analyse confirment le résultat que nous attendions : c'est-à-dire un acétate insaturé en β dont la double liaison aurait subi une migration par rapport à l'oléfine de départ :

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3 + CH_2O + AcOH \rightarrow CH_3{-}\underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_2OAc \quad (I)$$

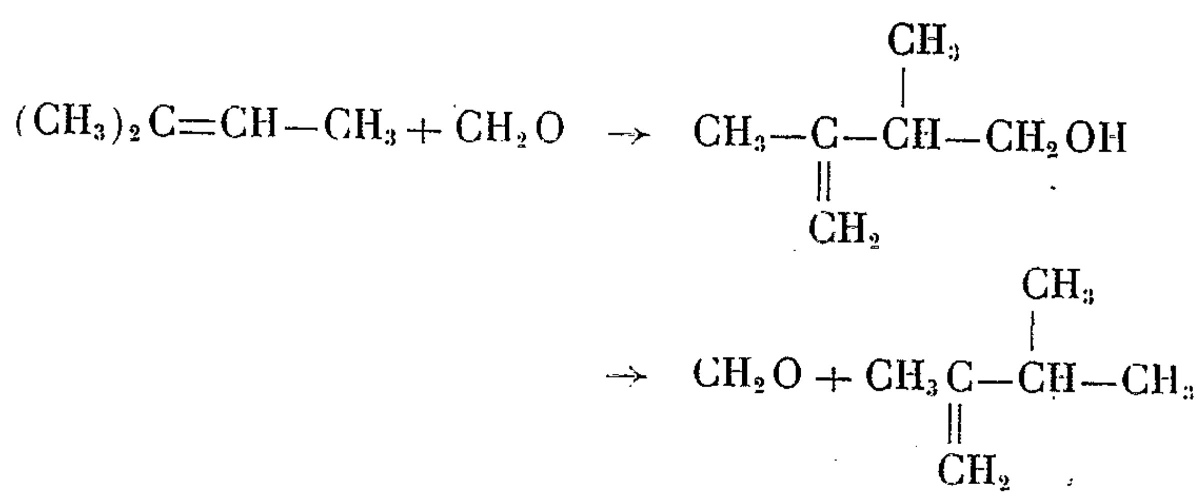
Cependant, la chromatographie en phase gazeuse montre la présence de trois isomères dans les proportions de 68,24 et 8 %, le composé (I) dominant. La chromatographie du pentène récupéré après l'expérience, nous a permis

de constater la présence de 19 % de son isomère, le méthyl-2 butène-1 :

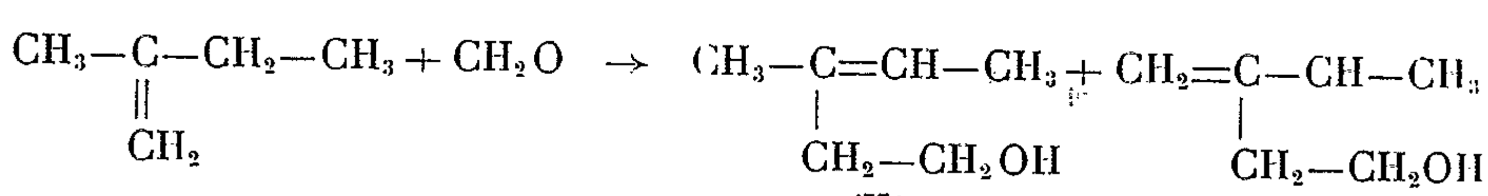


identifié par comparaison avec le chromatogramme du même pentène pur. Nous avons alors pensé à une isomérisation du produit de départ lors de la réaction, ce qui n'a pas été vérifié. En effet, en chauffant dans les mêmes conditions expérimentales (acidité, température, durée de la réaction, mais en l'absence d'aldéhyde formique), on n'obtient que 4 % d'isomérisation.

On doit donc admettre que l'alcool insaturé obtenu perd une molécule de formaldéhyde pour donner une oléfine qui, dans le cas étudié, est un isomère du pentène de départ :



Le méthyl-2 butène-1 peut à son tour se condenser avec le formaldéhyde pour donner les deux composés attendus :



(II) (III)

La résonance magnétique nucléaire confirme la présence des trois composés (I), (II) et (III) et donne pour ce mélange des proportions relatives qui recoupent celles de la chromatographie, soit 61 % pour (I), 27 % pour (II) et 12 % pour (III). Les proportions relatives de (II) et de (III) sont en conformité avec le résultat d'un travail antérieur [4] sur la stéréochimie de la réaction de Prins à haute température sur le méthyl-2 pentène-1.

Ajoutons que, en plus du pentène n'ayant pas réagi et des acétates ci-dessus, on recueille avec un rendement de 9 % une fraction bouillant à 135-150°/25-30 mm, constituée par des diacétates provenant d'une seconde condensation sur les monoacétates des alcools (I), (II) et (III).

Nous avons également effectué cette même condensation par une réaction du type B, afin d'étudier la configuration des produits obtenus dans ce cas. Reprenant les expériences de Yang [5] qui opérait en présence de

chloroforme et de chlorure stannique, nous avons, en accord avec ses résultats, obtenu d'une part l'alcool

$$\begin{array}{l} CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_2}{\|}}{C}-CH_2-CH_2OH \end{array} \qquad (\acute{E}_{30}\ 58\text{-}59^{\circ}),$$

avec 24 % de rendement, cet alcool se révélant pur par chromatographie en phase vapeur et par R. M. N., d'autre part le formal de cet alcool :

$$\left[CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_2}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-O\right]_2 CH_2 \qquad (\acute{E}_{15}\ 115\text{-}120^{\circ}).$$

En outre, l'étude du pentène récupéré montre qu'il ne s'est pas produit d'isomérisation.

En conclusion, nous pouvons constater :

1° une non-concordance entre les deux types de condensation B et C dans le cas du méthyl-2 butène-2;

2° l'apparition d'une nouvelle réaction consécutive à celle de Prins : c'est-à-dire la dégradation de l'alcool insaturé.

Cette décomposition peut s'expliquer par l'arrachement de l'hydrogène hydroxylique de l'alcool insaturé (ou du groupe acétyle de l'acétate) par une particule nucléophile : l'ion acétate. Après la perte d'une molécule de formaldéhyde, on obtient un ion mésomère :

$$CH_3-\overset{-\delta}{C}H-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}-\overset{\delta-}{C}H_2$$

qui réagira avec un proton pour donner, d'une part le carbure de départ

$$CH_3-CH{=}C(CH_3)_2$$

et, d'autre part, son isomère le méthyl-2 butène-1 :

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{=}CH_2$$

Ces deux oléfines peuvent alors redonner une réaction de Prins.

(1) H. J. PRINS, *Chem. Weekblad*, 14, 1917, p. 627 et 932.
(2) L. ARUNDALE et L. A. MIKESKA, *Chem. Rev.*, 51, 1952, p. 505.
(3) A. T. BLOMQUIST et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4972.
(4) CH. PRÉVOST et C. AGAMI, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1623.
(5) N. C. YANG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1950, p. 133.

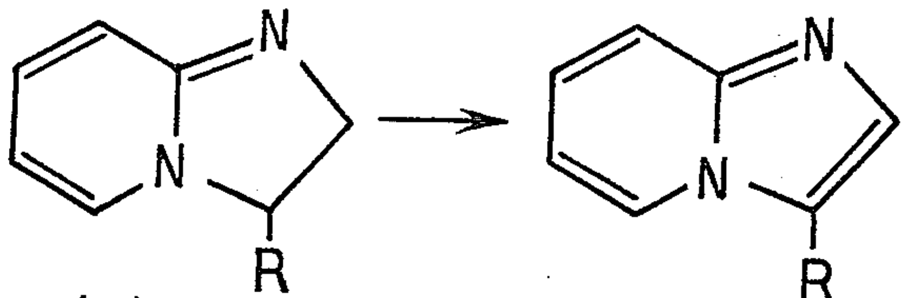
(*Laboratoire de Chimie organique I,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques imidazo* [1.2-*a*] *pyridines monosubstituées en position* 3. Note (*) de MM. **Jean Mandereau**, **Pierre Reynaud** et **Robert C. Moreau**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Par aromatisation de dihydro-2.3 imidazo [1.2-*a*] pyridines, les auteurs préparent quelques nouveaux dérivés de l'imidazo [1.2-*a*] pyridine monosubstitués en position 3.

Découverts en 1925 par Tchitchibabin [1], les dérivés de l'imidazo [1.2-*a*] pyridine ont pris une certaine importance tant par leur nombre [2], que par l'intérêt pharmacologique propre au système hétérocyclique [3]. Malgré leur grande diversité, presque tous les représentants de la série ont été jusqu'ici obtenus à partir d'amino-2 pyridines et de composés α-halocarbonylés, selon la méthode de Tchitchibabin [1] ou selon une variante réactionnelle proche [4]. Ces procédés classiques introduisant une substitution en position 2 de l'hétérocycle, les dérivés monosubstitués en position 3 demeurent peu connus. Les deux seuls exemples relatifs à une substitution carbonée que nous ayons pu relever sont les dérivés phényl-3 [[5], [6], [7]] et méthyl-3 [7], le premier de structure controversée [8]. Lors de publications antérieures, nous avons exposé un procédé de synthèse univoque de dihydro-2.3 imidazo [1.2-*a*] pyridines porteuses en 3 d'un substituant phényl [9] ou d'un groupement fonctionnel [10]. L'activité excitante centrale de ces composés nous a amenés à préparer les dérivés analogues en série complètement aromatique.

Nous nous proposons dans cette Note de montrer que la déshydrogénation chimique ou catalytique de dihydro-2.3 imidazo [1.2-*a*] pyridines monosubstituées en 3 (A) constitue une voie commode d'accès aux dérivés de l'imidazo [1.2-*a*] pyridine sur la même position (B). Seules seront examinées ici les imidazopyridines substituées par un groupement fonctionnel ou phényle.



(A) (B)

(I) R = H
(II) R = COOH
(III) R = COCl
(IV) R = $COOCH_3$
(V) R = $CONHNH_2$
(VI) R = $CONH_2$
(VII) R = CN
(VIII) R = $CSNH_2$
(IX) R = C_6H_5

1. *Méthodes chimiques d'aromatisation.* — L'acide dihydro-2.3 imidazo [1.2-*a*] pyridine carboxylique-3 (II-A), oxydé par le ferricyanure de potassium en milieu alcalin selon le procédé préconisé par Bower [11], conduit à un mélange d'acide imidazo [1.2-*a*] pyridine carboxylique-3 (II-B), Rdt 65 %, recristallisable dans l'eau, $C_8H_6O_2N_2$ (calculé %, C 59,26; H 3,73; N 17,28; trouvé %, C 59,05; H 3,76; N 17,45) et d'imidazo [1.2-*a*] pyridine (I-B), Rdt 28 %, caractérisée par son picrate, F 204° [13], non déprimé par mélange avec un échantillon authentique de picrate de (I-B).

Le même acide (II-A), sous l'influence du chlorure de thionyle en excès et à froid, est transformé en chlorhydrate du chlorure d'acide imidazo [1.2-*a*] pyridine carboxylique-3 (III-B, HCl). Il est remarquable d'observer que l'action oxydante du chlorure de thionyle ne se manifeste ni vis-à-vis de la dihydro-2.3 imidazo [1.2-*a*] pyridine elle-même, ni vis-à-vis d'autres dérivés fonctionnels de l'hétérocycle (ester, amide); l'activation de la position 3, due en partie aux effets négatifs — I, — E du groupe chlorure d'acide, intervient probablement lors de l'aromatisation.

Le chlorhydrate du chlorure d'acide (III-B, HCl) permet d'obtenir sans difficultés et en général avec d'excellents rendements un bon nombre d'imidazo [1.2-*a*] pyridines diversement substituées en position 3. L'hydrolyse conduit au chlorhydrate de l'acide imidazo [1.2-*a*] pyridine carboxylique-3 (II-B, HCl); l'acide (II-B), précédemment mentionné, peut être précipité de la solution aqueuse du chlorhydrate par addition d'une quantité stœchiométrique de soude (Rdt à partir de l'acide dihydro, 83 %). Le chlorure d'acide, en présence de méthanol anhydre, est transformé en chlorhydrate de carbométhoxy-3 imidazo [1.2-*a*] pyridine (IV-B, HCl), Rdt 92 %, sublimant sans fondre, $C_9H_9O_2N_2Cl$ (calculé %, C 50,82; H 4,23; N 13,18; trouvé %, C 50,34; H 4,16; N 13,49). Une solution aqueuse de ce chlorhydrate d'ester, alcalinisée par une solution de carbonate monosodique, donne un précipité d'ester base (IV-B), Rdt 96 %, F 102° (éther); $C_9H_8O_2N_2$ (calculé %, C 61,36; H 4,58; N 15,90; trouvé %, C 61,52; H 4,69; N 16,13). Sous l'influence de l'hydrate d'hydrazine, en solution méthanolique et à froid, l'ester est converti en hydrazide (V-B), Rdt 79 %, F 229° (méthanol); $C_8H_8ON_4$ (calculé %, C 54,54; H 4,58; N 31,80; trouvé %, C 54,80; H 4,67; N 32,17). Le chlorure d'acide (III-B, HCl) réagit également avec l'ammoniac en solution chloroformique pour donner la carboxamido-3 imidazo [1.2-*a*] pyridine (VI-B), Rdt quantitatif, F 245° (méthanol); $C_8H_7ON_3$ (calculé %, C 59,62; H 4,38; N 26,07; trouvé %, C 59,49; H 4,50; N 26,34). Ce dernier composé est facilement déshydraté par l'oxychlorure de phosphore au sein de la pyridine en cyano-3 imidazo [1.2-*a*] pyridine (VII-B), Rdt 83 %, F 157° (acétone); $C_8H_5N_3$ (calculé %, C 67,12; H 3,52; N 29,36; trouvé %, C 67,30; H 3,70; N 29,41). Une solution pyridinique du nitrile (VII-B) saturée d'hydrogène sulfuré en présence de triéthylamine fournit par

dilution avec de l'eau glacée le thioamide correspondant (VIII-B), Rdt 88 %, F 239° (méthanol); $C_8H_7N_3S$ (calculé %, C 54,21; H 3,95; N 23,71; S 18,10; trouvé %, C 54,29; H 4,28; N 23,61; S 17,89).

Contrairement aux composés (I-A) ([11]) et (II-A), la phényl-3 dihydro-2.3 imidazo [1.2-*a*] pyridine (IX-A) n'est pas aromatisée par le ferricyanure de potassium en milieu alcalin. L'influence des facteurs stériques lors d'oxydations par le ferricyanure ayant déjà été démontrée ([12]), il se pourrait que l'inertie du dérivé phénylé soit due à l'encombrement de la position 3 de l'hétérocycle.

2. *Déshydrogénation catalytique.* — La dihydro-2.3 imidazo [1.2-*a*] pyridine (I-A) ainsi que ses dérivés carboxamido-3 (VI-A) et phényl-3 (IX-A) sont facilement aromatisés par un chauffage de 20 à 30 mn à 190° avec un poids égal de charbon palladié (catalyseur contenant 15 % de palladium). Nous avons respectivement obtenu : (I-B), Rdt brut 80 %, caractérisé comme précédemment par son picrate; (VI-B), Rdt 71 %, identifié par son point de fusion mélangé et son spectre infrarouge; (IX-B), Rdt brut 52 %, F 99° (éther), $C_{13}H_{10}N_2$ (calculé %, C 80,38; H 5,19; N 14,42; trouvé %, C 80,46; H 5,18; N 14,55), picrate F 237° (acétone), $C_{19}H_{13}O_7N_5$ (calculé %, C 53,90; H 3,10; N 16,55; trouvé %, C 53,84; H 3,09; N 16,22). Les points de fusion ci-dessus indiqués pour la phényl-3 imidazo [1.2-*a*] pyridine et son picrate concordent avec ceux donnés par Gol'dfarb et Kondakova ([5]); nous confirmons ainsi la position 3 du substituant phényl dans le composé obtenu par ces auteurs.

L'acide (II-A) est décarboxylé lors du chauffage avec le charbon palladié en donnant (I-B). Les procédés chimique et catalytique d'aromatisation ont donc chacun un domaine d'application déterminé et peuvent être exploités de façon complémentaire.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

([1]) A. E. Tchitchibabin, *Ber.*, 58, 1925, p. 1704; 59, 1926, p. 2048.

([2]) A. Weissberger (éd.), *The chemistry of heterocyclic compounds, Systems with bridgehead nitrogen*, part I, p. 460, Interscience publishers, 1961.

([3]) N. P. Buu Hoï et N. Dat Xuong, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1344; G. Ferrari, C. Casagrande et A. Parmigiani, *Il Pharmaco*, Éd. Sc., 18, 1963, p. 42; références citées dans ces publications et dans ([2]).

([4]) K. Schilling, F. Krohnke et B. Kickhofen, *Ber.*, 88, 1955, p. 1093; F. Krohnke et B. Kickhofen, *Ber.*, 88, 1955, p. 1103.

([5]) Ya. L. Gol'dfarb et M. S. Kondakova, *Zhur. Priklad. Kim.*, 15, 1942, p. 151; *C. A.*, 37, 1943, p. 2380.

([6]) F. Krohnke, B. Kickhofen et C. Thoma, *Ber.*, 88, 1955, p. 1117.

([7]) R. Adams et J. S. Dix, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4618.

([8]) C. Djerassi et G. R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4470.

([9]) R. Delaby (†), J. Mandereau et P. Reynaud, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 2065.

([10]) P. Reynaud, J. Mandereau et R. Moreau, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2992.

([11]) J. D. Bower, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4510.

([12]) S. Sugasawa et M. Kirisawa, *Pharm. Bull.*, 3, 1955, p. 187.

([13]) Tous les points de fusion sont corrigés.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les composés du système* P_2O_5-SiO_2-H_2O *et du système* P_2O_5-GeO_2-H_2O. Note (*) de MM. **Bernard Lelong** et **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Confirmation à l'aide de la chromatographie de l'existence des phosphates : $Si(PO_4H)_2$, $Si_3(PO_4)_4$, SiP_2O_7. Préparation de deux composés nouveaux : $P_2O_5.SiO_2.2H_2O$ et $3P_2O_5.2SiO_2.H_2O$ dont les anions, d'après les chromatogrammes, sont respectivement ortho- et tri-phosphoriques. Préparation de nouveaux composés du système P_2O_5-GeO_2-H_2O. Relations d'isomorphisme entre les composés des deux systèmes (trois séries de cristaux mixtes).

Nous avons précisé antérieurement [(1), (2)] la nature de certains des composés du système P_2O_5-SiO_2-H_2O. Les conditions d'attaque de la silice pulvérulente par des mélanges d'acides m-$H_3PO_4 + n$-$H_4P_2O_7$ (provenant de chauffages de H_3PO_4), les réactions des produits formés avec $AgNO_3$, l'interprétation des spectres infrarouge, permettaient de considérer les composés $P_2O_5.SiO_2.H_2O$, $2P_2O_5.3SiO_2$, $P_2O_5.SiO_2$ (variétés monoclinique et cubique), comme de véritables phosphates de silicium respectivement orthophosphates : $Si(PO_4H)_2$, $Si_3(PO_4)_4$ et diphosphate : SiP_2O_7.

A. Nous avons poursuivi nos recherches et confirmé en particulier la nature des anions à l'aide de la chromatographie sur papier, les produits étudiés étant mis en solution dans l'EDTA.

Le composé $P_2O_5.SiO_2.2H_2O$ signalé par Hautefeuille (3) et dont l'existence était discutée a été reproduit :

a. Par attaque à 150-180° de faibles quantités de SiO_2 (aérosil) par H_3PO_4; après quelques heures de chauffage le produit précipite.

b. Par réhydratation lente à l'air de la masse visqueuse, limpide, résultant de la dissolution de SiO_2 (moins de 3 %) dans H_3PO_4 porté à 260°; il se forme un produit mal cristallisé et très hydrolysable.

Un composé nouveau, cristallisé, de formule $3P_2O_5.2SiO_2.H_2O$ a été isolé; il résulte du chauffage prolongé à 200-220° de gels provenant de l'évaporation sous vide à 60° de mélanges de SiO_2 colloïdale et H_3PO_4, tels que $2 < R = P_2O_5/SiO_2 < 6$; il se décompose par chauffage à 520° en donnant $P_2O_5.SiO_2$ monoclinique.

Nous disposons à l'heure actuelle de cinq composés caractérisés par leur analyse chimique, leur chromatogramme et leur diagramme X : $P_2O_5.SiO_2.2H_2O$ (ortho), $P_2O_5.SiO_2.H_2O$ (ortho), $2P_2O_5.3SiO_2$ (ortho), $P_2O_5.SiO_2$ (pyro), $3P_2O_5.2SiO_2.H_2O$ (tri).

Leur évolution thermique a été établie; elle est résumée dans les figures ci-dessous.

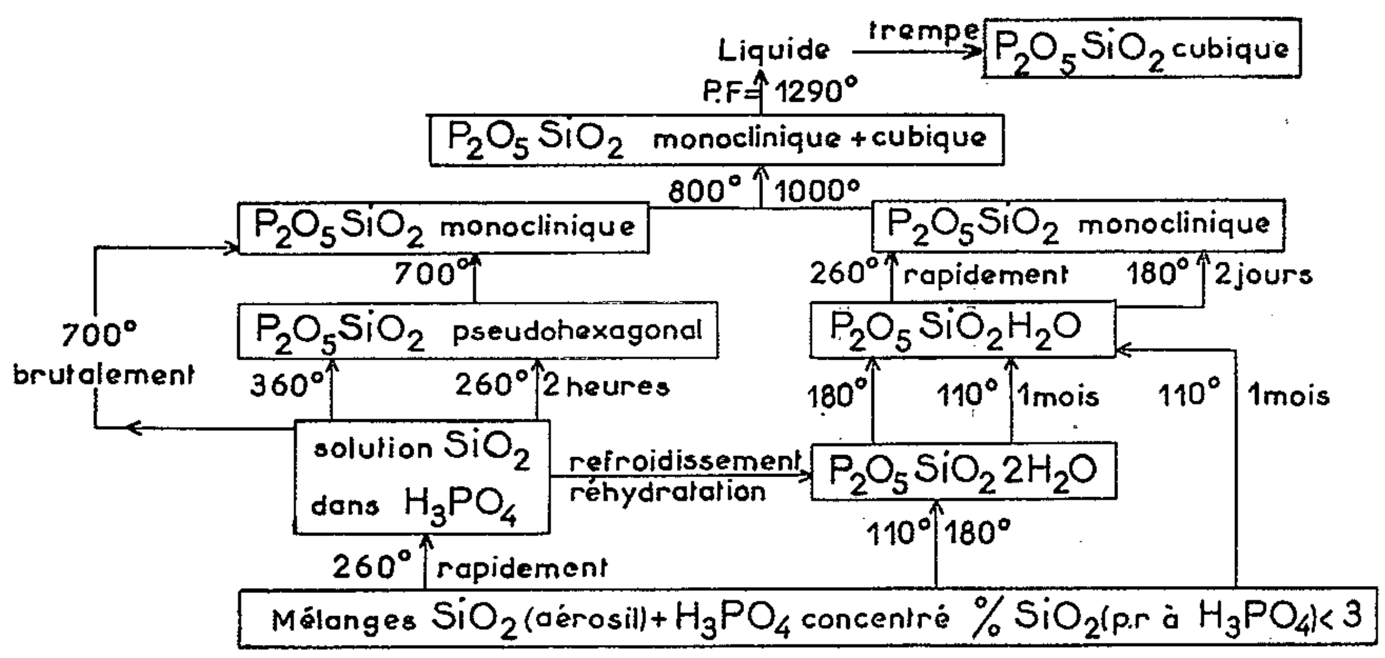


Fig. 1.

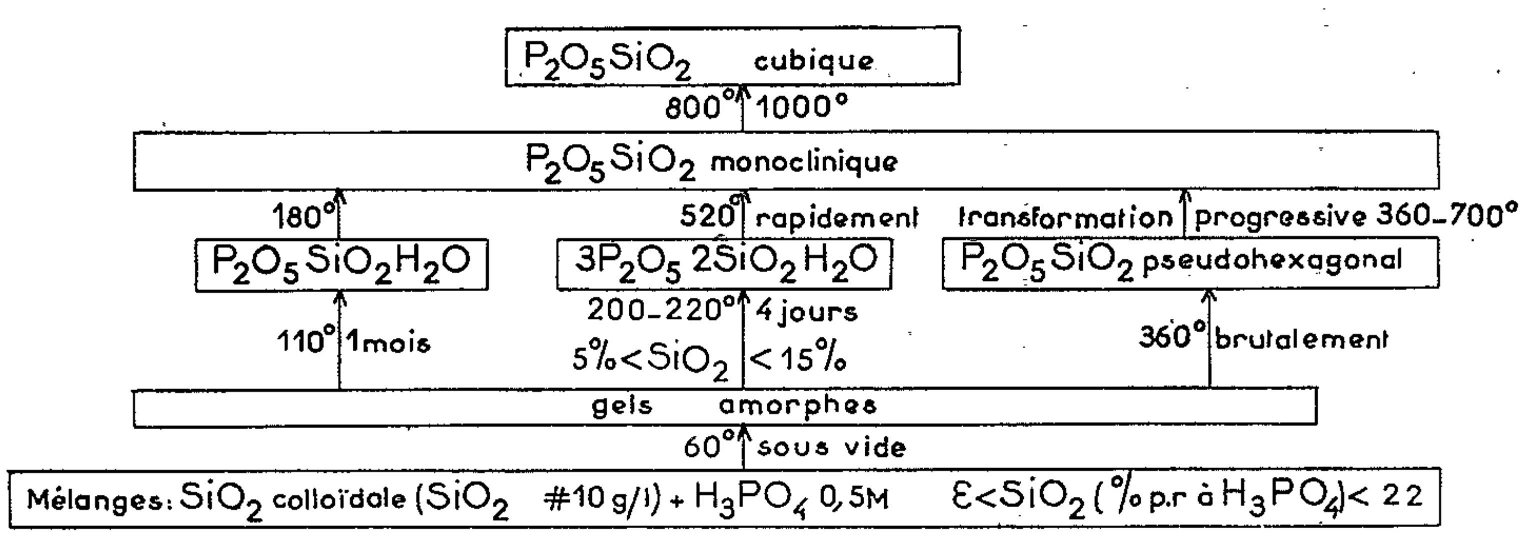


Fig. 2.

B. L'étude des composés du système P_2O_5-GeO_2-H_2O dont deux seulement étaient signalés : $P_2O_5.GeO_2.H_2O$ ([4]) et $P_2O_5.GeO_2$ cubique ([5]), a été entreprise en tenant compte :

1° De l'existence d'une série isomorphe de composés cubiques $P_2O_5.M_{IV}O_2$ (M_{IV} : Si, Ge, Sn, Pb, Zr, etc.), décrite par Lévi et Peyronel ([6]); or les relations d'isomorphisme ont facilité nos recherches antérieures en particulier sur les phosphates des métaux trivalents ([7]).

2° De la possibilité d'effectuer des analyses plus précises, car les diagrammes X permettent de déceler GeO_2 éventuellement non combiné; dans le cas du système P_2O_5-SiO_2-H_2O, la silice utilisée est amorphe et ne peut être mise en évidence, si elle n'est pas combinée, qu'après sa transformation en cristobalite au-dessus de 500°. L'attaque de faibles quantités de GeO_2 par H_3PO_4 dilué fournit après quelques minutes d'ébullition un produit de formule $P_2O_5.GeO_2.2H_2O$ dont le diagramme X est analogue à celui de $P_2O_5.SiO_2.2H_2O$; maintenu à 110° il donne

$P_2O_5.GeO_2.H_2O$. L'isomorphisme des composés $P_2O_5.GeO_2.H_2O$ et $P_2O_5.SiO_2.H_2O$ est mis en évidence par la comparaison des diagrammes X et par la préparation d'une série continue de cristaux mixtes obtenus par action de H_3PO_4 sur des mélanges en proportions variables de GeO_2 et SiO_2.

La deshydratation à 180° de $P_2O_5.GeO_2.H_2O$ fait apparaître $P_2O_5.GeO_2$ (monoclinique).

Si l'on porte des mélanges de GeO_2 et H_3PO_4 ($R = P_2O_5/GeO_2 > 1$) à des températures croissantes on observe successivement les variétés pseudo-hexagonale, monoclinique et cubique, mais les limites de leurs domaines de stabilité sont moins nettes que celles des variétés isomorphes de $P_2O_5.SiO_2$. La phase pseudo-hexagonale se transforme par chauffage prolongé à 1000° dans la phase monoclinique; cette dernière calcinée à 1300° évolue vers la phase cubique. L'isomorphisme déjà signalé des variétés cubiques de $P_2O_5.SiO_2$ et $P_2O_5.GeO_2$ a été vérifié en préparant une série continue de cristaux mixtes. Il n'a pas été possible d'obtenir de cristaux mixtes à partir des deux autres variétés.

Le composé $2P_2O_5.3GeO_2$ ne peut être préparé que par une seule méthode (valable également pour $2P_2O_5.3SiO_2$, lequel peut avoir d'autres origines) : hydrolyse par chauffage à 800° dans un courant de vapeur d'eau de $P_2O_5.GeO_2$ (cubique). Il existe une série de cristaux mixtes $2P_2O_5.3GeO_2$-$2P_2O_5.3SiO_2$, ce qui confirme l'isomorphisme de ces deux composés.

Enfin le composé $3P_2O_5.2GeO_2.H_2O$ résulte du chauffage à 200-220° durant plusieurs jours de suspensions de GeO_2 dans H_3PO_4; le produit est plus stable que le composé correspondant de silicium, les deux formes présentant d'après leurs diagrammes X de nettes analogies de structure; par chauffage, elles se décomposent, respectivement à 520 et 710°, et donnent les variétés monocliniques de $P_2O_5.GeO_2$ et $P_2O_5.SiO_2$.

En résumé, il existe pour le silicum et le germanium cinq couples de composés isomorphes de formules : $P_2O_5.MO_2.2H_2O$, $P_2O_5.MO_2.H_2O$, $2P_2O_5.3MO_2$, $P_2O_5.MO_2$ (cubique, monoclinique et pseudo-hexagonal), $3P_2O_5.2MO_2.H_2O$.

Trois séries de cristaux mixtes ont été obtenus à partir des couples suivants : $P_2O_5.MO_2.H_2O$, $2P_2O_5.3MO_2$, $P_2O_5.MO_2$ (cubique).

Une étude à l'aide de la spectroscopie infrarouge portant sur les deux nouveaux composés du silicium : $P_2O_5.SiO_2.2H_2O$ et $3P_2O_5.2SiO_2.H_2O$ et sur les cinq composés du germanium est en cours. Mais en tenant compte de l'isomorphisme et des résultats antérieurs on peut dès maintenant envisager l'existence pour le germanium des orthophosphates : $Ge(PO_4H)_2$, $Ge_3(PO_4)_4$, et du diphosphate GeP_2O_7 (cubique et monoclinique).

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) B. Lelong et A. Boullé, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 530.

(2) J. Lecomte, A. Boullé, Cl. Dorémieux-Morin et B. Lelong, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 621.

(3) Hautefeuille, *Comptes rendus*, 99, 1884, p. 789.

(4) Everest, *J. Chem. Soc.* (London), 1953, p. 4117.

(5) A. Burdese et M. Lucco Borlera, *Atti dèlla Accademia delle Scienze de Torino*, 94, 1959-1960, p. 89.

(6) Levi et Peyronel, *Z. Kristall.*, 92, 1935, p. 190 et 209.

(7) F. d'Yvoire, P. Rémy et A. Boullé, Communication au *Symposium des hauts polymères minéraux*, Nottingham (Grande-Bretagne), juillet 1961.

(*Laboratoire de Chimie, École des Mines, Paris.*)

MINÉRALOGIE. — *Sur une méthode de détermination de la constitution de la phase ferromagnétique d'une roche sans séparation de cette phase.* Note (*) de MM. **Joseph Bolfa** et **Claude Zeller**, présentée par M. Jean Wyart.

De nombreux Mémoires [(1), (2), (3)] ont été consacrés ces dernières années à l'étude des éléments responsables du ferromagnétisme des roches. Ces éléments, surtout dans les roches volcaniques, sont essentiellement des titanomagnétites [solutions solides du type spinelle de la forme $x\,Fe_2TiO_4\,(1-x)\,Fe_3O_4$ et $y\,FeTiO_3\,(1-y)\,Fe_3O_4$] dont la constitution moléculaire peut être intéressante à déterminer pour essayer de caractériser la coulée au même titre que d'autres éléments (feldspaths, pyroxènes, etc.). Dans les études faites jusqu'ici, les titanomagnétites ont été séparées des autres constituants de la roche et par suite leur chimisme, leurs propriétés physiques et tout particulièrement leurs propriétés magnétiques ont pu être déterminées sans difficultés par les différents chercheurs. Il résulte de ces travaux que la connaissance de l'aimantation à saturation permet de fixer la constitution moléculaire, à condition évidemment que les titanomagnétites ne soient pas altérées.

Nous nous sommes proposés d'étudier les éléments responsables du ferromagnétisme sur des échantillons prélevés sur les coulées de 693 avant Jésus-Christ et 1381 après Jésus-Christ dans le massif volcanique de l'Etna (Sicile). Ces éléments ayant des dimensions très faibles (de l'ordre de 10 μ), il nous a été impossible de faire leur séparation.

Pour atteindre leur constitution et en particulier leur teneur en Fe_3O_4, nous avons utilisé la méthode exposée dans cette Note.

Une étude optique préalable en sections polies nous a permis de choisir parmi les échantillons des deux coulées ceux qui renferment des titanomagnétites homogènes non altérées, ces phases étant identifiées par leurs critères optiques. Pour la coulée de 693 avant Jésus-Christ nous avons pris l'échantillon n° 12 et pour la coulée de 1381 après Jésus-Christ l'échantillon n° 10.

Nous avons mesuré l'aimantation à saturation σ en divers points (une vingtaine) des deux échantillons nos 10 et 12 à l'aide du dispositif décrit dans un Mémoire antérieur (2), ces mesures se rapportant à la substance globale et calculé la moyenne de ces aimantations ainsi que leur écart quadratique moyen. L'écart quadratique moyen des aimantations permet de donner une mesure de l'homogénéité de la distribution des éléments ferromagnétiques à l'échelle de l'échantillon. Dans le but de calculer l'aimantation à saturation de la phase ferromagnétique, nous avons été amenés à déterminer son pourcentage volumique. Nous avons utilisé à cet effet le compteur de points automatique à clavier de la firme Swift

de Londres sur des sections polies de l'ordre du centimètre carré. On sait [4] que les chiffres lus sur le tabulateur fournissent immédiatement et sans calculs la composition modale en volume de l'échantillon examiné. Connaissant le pourcentage en volume des titanomagnétites incluses dans la lave, le calcul du pourcentage en poids est donné par l'expression

$$\text{Pourcentage en poids} = \frac{\text{densité titanomagnétite}}{\text{densité lave}} \times \text{pourcentage en volume.}$$

Nous avons pris pour le rapport densité titanomagnétite/densité lave la valeur 1,75.

L'aimantation à saturation ramenée à la substance ferromagnétique a donné pour les deux échantillons n°s 10 et 12 pratiquement la même valeur soit 17,6 u. é. m. C. G. S. Ces valeurs permettent de prévoir [[1], [2]] une valeur de la température de Curie θ de la substance ferromagnétique et sa concentration en Fe_3O_4 [1]. Ces valeurs sont $\theta = 88°C$ et la concentration en Fe_3O_4 38 %. Un enregistrement thermomagnétique effectué sur les deux échantillons 10 et 12 à l'aide du dispositif décrit dans un mémoire antérieur [1] nous a effectivement donné un point de Curie de l'ordre de 90°C.

Cette étude a montré qu'il est possible par une mesure d'aimantation à saturation de la roche d'atteindre, grâce au compteur de points, l'aimantation de la phase ferromagnétique de celle-ci et par suite le chimisme approché de cette phase.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) R. Chevallier, J. Bolfa et S. Mathieu, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 1955, p. 307 et 365.

(2) S. Akimoto, *Jap. J. Geophys.*, 1, n° 2, 1955.

(3) S. Akimoto, *Adv. Physics*, 6, n° 23, 1957, p. 288.

(4) J. Jung et R. Brousse, *Classification modale des roches éruptives utilisant les données fournies par le compteur de points*, Masson, Paris, 1959.

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences, Nancy.*)

MINÉRALOGIE. — *Hautes teneurs en rhénium dans une molybdénite de Kipushi.* Note de MM. **Mathieu Capitant**, **Jean Francotte**, **Paul Picot** et **Gilbert Troly**, présentée par M. Jean Wyart.

Une molybdénite du gisement de Kipushi s'avère être de beaucoup la plus rhénifère connue actuellement. Grâce au microanalyseur électronique, il a pu être démontré que la teneur en rhénium est très variable à l'échelle de l'échantillon. Un minéral de rhénium en trop petite plage pour être étudié est signalé.

Il est bien connu que le rhénium se concentre dans les molybdénites. L'analogie des rayons ioniques de Re^{4+} (0,72 Å) et de Mo^{4+} (0,70 Å) et des considérations sur la structure cristalline en sont les causes. De nombreux auteurs se sont donc attachés à doser le rhénium dans des molybdénites de diverses provenances. A notre connaissance, les plus fortes teneurs signalées sont très inférieures à celles mesurées dans l'échantillon en notre possession, sauf peut-être la molybdénite du Mansfeld signalée par Schüller comme étant localement très riche en rhénium (1). La teneur de ces plages n'a jamais été déterminée et la moyenne sur l'ensemble des molybdénites, calculée à partir des concentrés produits, oscille autour de 500 g/t.

Notre échantillon provient de la célèbre mine « Prince Léopold » à Kipushi (Katanga) et se présente macroscopiquement sous la forme d'une masse compacte très sectile, d'un gris soutenu mais terne, avec quelques reflets bleuâtres. Son analyse chimique et l'examen optique au microscope à réflexion révèle un minerai complexe.

Mo	31,35 %	Sb	0,6 %
Cu	22,65	C	4,57
Fe	1,44	SiO_2	0,45
Pb	1,49	CaO	0,01
S	31,54	MgO	0,01
As	3,31	Zn	Traces (2)

Les différents minéraux sont : dans l'ordre de fréquence, molybdénite, tennantite, bornite et très accessoirement digénite, chalcocite, covellite, pyrite, blende, shungite.

Le microanalyseur électronique du Professeur Castaing, ayant mis en évidence de fortes proportions de rhénium dans la molybdénite, cet élément a été dosé dans un fragment de l'échantillon, car la molybdénite ne peut être séparée par suite des trop faibles dimensions des lamelles (10 à 20 μ)

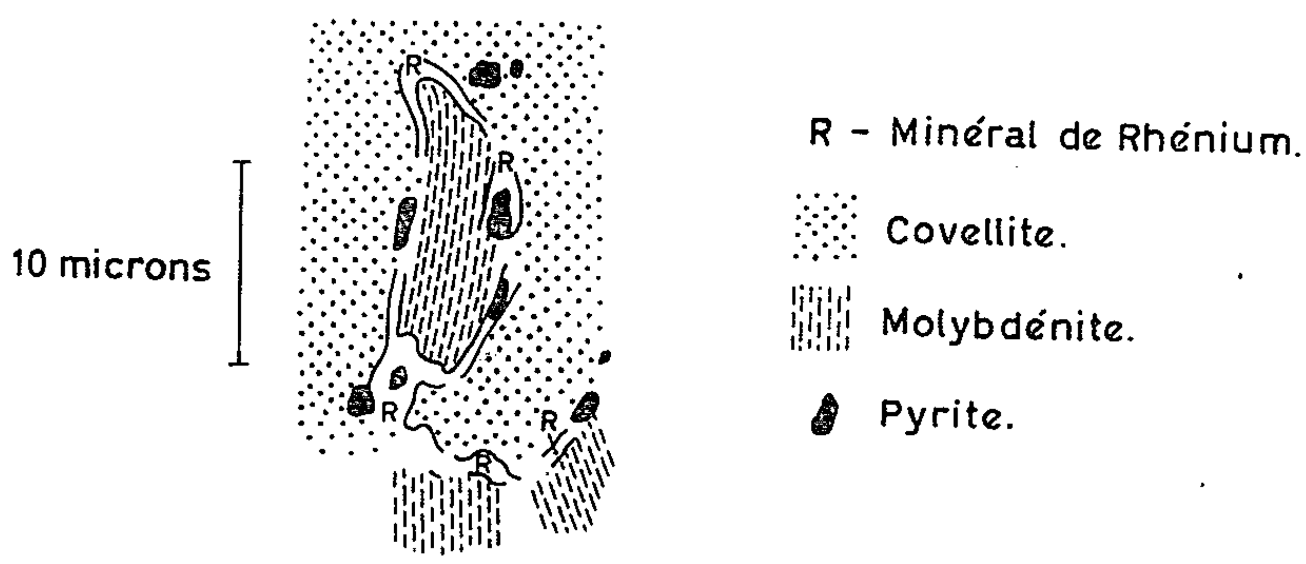
Re .... $1,67 \pm 0,05$ % (3)

ainsi que le molybdène

Mo .... 33,3 % (3)

ce qui donne 3 % de Re en moyenne dans la molybdénite, teneur considérable quand on la compare à celle de la molybdénite de Stavanger (Norvège), une des plus rhénifères connues jusqu'à présent, qui contient de 0,3 à 0,33 % de Re (4).

Des enregistrements qualitatifs ont montré que la tennantite, la blende, la bornite ne contenaient pas de rhénium (seuil de sensibilité de la méthode : 0,1 %).



La dispersion du rhénium dans la molybdénite a été vérifiée. Les dosages effectués à l'aide de la microsonde électronique ont donné les valeurs suivantes pour des paillettes parfois très voisines :

1,5, 3, 3,5, 4 et 5 %.

En prenant même une valeur exagérée de l'erreur relative (20 %, par exemple), il est certain que la répartition dans la molybdénite n'est pas constante. Des concentrations locales apparaissent qui nous incitent à rechercher à très fort grossissement une forme minéralogique spécifique du rhénium.

Quelques rares plages très fines ont été repérées sur un minéral gris brunâtre, dont le pouvoir réflecteur sous immersion à l'huile est compris entre celui de la tennantite et le pouvoir réflecteur maximal de la molybdénite. Il a toujours été observé en bordure de la molybdénite, au contact de la covelitte (cf. *fig.*). La microsonde ne permet pas le dosage d'aussi petite surface, mais fournit une indication semi-quantitative. Ce minéral contient plusieurs dizaines de pour-cent de rhénium.

Un matériel plus abondant du même gisement nous permettra peut-être de donner les caractéristiques de ce minéral.

(1) A. Schüller, *Metallisation und Genese des Kupferschiefers von Mansfeld* (*Ab. Dtsch. Akad. Wiss.*, Berlin, 1959).

(2) L'analyse a été effectuée par M. G. Vandepoel, Union Minière du Haut-Katanga, Jadotville.

(3) Analyse Minerais et Métaux.

(4) M. Fleischer, *Econ. Geol.*, 54, n° 8, 1959.

(*Bureau de Recherches géologiques et minières, Union Minière du Haut-Katanga.*)

GÉOLOGIE. — *Relations entre certains phénomènes sédimentaires et la position du front supérieur de schistosité (Belgique et régions limitrophes).* Note (*) de M. **Raphaël Conil**, transmise par M. Paul Fourmarier.

Plusieurs auteurs ont déjà attiré l'attention sur les variations de puissance et de faciès affectant quelques formations dinantiennes du bassin de Dinant, notamment au cours du Tournaisien supérieur, où se développent les récifs waulsortiens.

Des recherches stratigraphiques et micropaléontologiques entreprises avec F. Kaisin, M. Lys et E. Paproth nous ont amenés à préciser les limites du Strunien et à constater également à ce niveau des variations de puissance étonnantes en elles-mêmes ([1]).

On ne peut manquer d'être frappé à ce sujet par la convergence d'observations effectuées dans des domaines et à des âges bien différents. A de nombreuses reprises, tant au cours de son enseignement qu'à l'occasion de diverses conférences et excursions, M. Lecompte a insisté sur le rôle joué par des surélévations et ennoyages transverses dans la répartition des faciès dévoniens, ainsi que sur la persistance indubitable de leur action durant le Carbonifère [([2]), p. 326-327, 336]. La localisation de ces traits structuraux, dont l'influence a pu être précisée durant certaines périodes instables du Tournaisien, cadre de façon significative avec les tracés des fronts supérieurs de schistosité. P. Fourmarier, à qui nous devons cette découverte particulièrement fructueuse, n'a d'ailleurs cessé depuis plusieurs années d'attirer l'attention sur l'intérêt qu'elle présente dans les reconstitutions paléogéographiques.

D'Ouest en Est, les faits suivants ont pu être observés :

1. L'ennoyage de l'Artois, décelé dans le Dévonien par M. Lecompte, se manifeste par une nette subsidence durant le Strunien. Les sédiments de cet âge atteignent dans l'Avesnois la puissance maximale que nous leur connaissons dans le bassin franco-belge, soit plus de 180 m alors qu'elle n'est que de 37 m à Comblain-au-Pont.

Il y a prédominance des schistes et ce n'est qu'à la fin du Strunien que des récifs à stromatopores et coraux s'installent nettement. La schistosité atteint, dans la région centrale, un niveau stratigraphique élevé, nettement supérieur au *Tn* 2 *a* ([3]).

2. La surélévation de Beaumont si bien marquée par l'abaissement du front supérieur de schistosité exerçait déjà son influence durant le Dévonien ([2]).

Nous ne possédons que trop peu de renseignements sur le Tournaisien voisin de cette région, mais constatons qu'elle semble avoir séparé deux provinces paléogéographiques différentes : les faciès argilo-calcaires à stromatopores du Strunien de l'Avesnois ne se sont guère développés à l'Est de cette surélévation, contrairement aux récifs waulsortiens qui

sont sporadiques dans l'Avesnois. La puissance du Strunien diminue vraisemblablement d'après ce que nous pouvons encore constater à Walcourt, immédiatement à l'Est.

La surélévation de Beaumont pourrait trouver un prolongement dans celle de la Dendre, qui limite vers l'Est l'ennoyage du Tournaisis et qui se dessine nettement durant le Tournaisien inférieur, à partir de Soignies déjà [(2), p. 336; (4), *pl.* XIII].

3. La partie méridionale du bassin de Dinant, de part et d'autre de la vallée de la Meuse, présente elle aussi de remarquables particularités sédimentaires s'inscrivant à l'intérieur d'un périmètre où la schistosité s'élève jusque dans le Tournaisien [(3), (5)].

— L'influence au cours du Dévonien d'une dépression transversale, correspondant à la Meuse namuro-dinantienne et se prolongeant au Nord par l'« auge de l'Orneau », a été démontrée par M. Lecompte, qui voit également dans sa persistance une explication du phénomène waulsortien [(2), p. 336].

— A Hastière et à Anseremme notamment, le Strunien atteint une puissance comparable à celle que nous avons mentionnée dans l'Avesnois. Les faciès sont cependant différents et nettement plus gréseux.

— Les déformations marquant la fin du Tournaisien moyen se font sentir dans une aire plus vaste, mais concordante, où un affaissement net, compensé par des relèvements périphériques (bassin de Namur et Est du Condroz), fait apparaître l'épais niveau des « calcschistes de Maredsous ». Ce gauchissement qui contraste avec l'homogénéité de sédimentation progressivement retrouvé au cours du *Tn* 1 *b*, du *Tn* 2 *a* et du *Tn* 2 *b*, s'accompagne dès lors de faciès extrêmement variables et les reprises d'érosion qui en ont résulté laissent dans le *Tn* 3 *a* une trace terrigène qui recule dans le temps vers les régions périphériques (Yvoir, Spontin, Achet, etc.).

— C'est avec la disparition progressive des matières argileuses dans les régions centrales de cette dépression qu'apparaissent les récifs waulsortiens, à peu de distance au-dessus des premiers cherts dinantiens et des premières *Cyathaxonia cornu.* Dans la vallée de la Meuse, nous constatons que le développement maximal des récifs (deux niveaux principaux dans le *Tn* 3 *a*, un dans le *Tn* 3 *b*) suit de près la puissance maximale des calcschistes de Maredsous et leur faciès le plus schisteux, c'est-à-dire la partie centrale de la zone affaissée. Vers le Nord, l'importance des récifs diminue rapidement : à Freyr, le *Tn* 3 *b* est rythmique, à Anseremme les récifs apparaissent bien plus haut dans le *Tn* 3 *a*.

La localisation de ces phénomènes dans la partie mériodionale des terrains affectés par la charge maximale du Westphalien cadre bien avec la conception d'un sillon de subsidence se déplaçant vers le Nord [(5), p. 437-438].

La surélévation de Saint-Martin [bassin de Namur (4)] qui fut le siège d'une importante dénudation affectant tout le Famennien et même le

Frasnien ne semble avoir joué qu'un rôle temporaire et accessoire. Aucune inflexion des fronts de schistosité n'a d'ailleurs été découverte jusqu'ici dans son prolongement méridional.

4. La fermeture orientale des fronts de schistosité s'harmonise avec une diminution d'épaisseur du Strunien, la disparition des niveaux terrigènes de Maredsous (*Tn* 2 *c*) entre Achet et Havelange, la disparition des faciès waulsortiens et la proximité de la ride de Serpont-Rochefort, limitant vers l'Est l'« ennoyage de la Meuse dinanto-givetienne » ([2]).

Les observations sont malheureusement trop fragmentaires dans cette partie du Condroz. Ce n'est qu'aux abords de la ride de Landenne, dans le bassin de Namur, que d'importantes lacunes ont pu être décelées à la base du Tournaisien [le *Tn* 2 *b* y repose directement sur le *Fm* 2 à Gelbressée ([4])].

5. Depuis la région récifale de la Vesdre jusque dans l'anticlinal de Velbert, la puissance du Strunien s'accroît dans des proportions comparables à celles de l'Avesnois et de la région d'Hastière.

Le Dévonien manifeste également dans cette région des indices d'une subsidence prolongée et accélérée [([2]), p. 339]. Parallèlement, nous avons pu observer une schistosité nette dans le Tournaisien inférieur de Heiligenhaus, alors qu'elle ne dépasse pas le *Fm* 1 dans le massif de la Vesdre. C'est en concordance avec les résultats obtenus au voisinage d'Arnsberg ([6]).

Conclusions. — Des déformations épisodiques du shelf mettent en évidence durant le Tournaisien des aires de surélévation et d'ennoyage préférentielles qui, à peu de choses près, semblent bien se correspondre d'âge en âge.

Deux méthodes basées sur des principes différents conduisent à des résultats comparables dans la localisation de ces aires. L'une prenant en considération les variations de puissance et de faciès des dépôts, établit que la subsidence fut plus marquée à l'endroit de synclinaux transversaux accentués par la tectonique postopaléozoïque. L'autre se base sur les variations du niveau stratigraphique du front supérieur de schistosité à l'endroit des affleurements actuels, niveau en relation étroite avec la charge enlevée par l'érosion; elle souligne la concordance entre les aires synclinales de la tectonique hercynienne et les zones de subsidence préférentielles durant la sédimentation.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

([1]) R. CONIL, avec la collaboration de M. LYS et E. PAPROTH, *Localités et coupes types pour l'étude du Tournaisien inférieur*, (*Acad. roy. Belg., Com. Nat. Géol.*, Bruxelles) (sous presse).

([2]) M. LECOMPTE, *Rev. Quest. Scient.*, Bruxelles, 20 juillet 1959.

([3]) P. FOURMARIER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2933.

([4]) R. CONIL, *Acad. roy. Belg.*, Cl. Sciences, Bruxelles, Mém. 4°, 2e série, 14, n° 5, 1959.

([5]) P. FOURMARIER, *Archives des Sciences*, Genève, 14, fasc. 3, 1961.

([6]) P. FOURMARIER et W. VAN LECKWIJCK, *Bull. Cl. Sc. Acad. roy. Belg.*, Bruxelles, 5e série, 41, n° 8, 1955.

(*Laboratoire de Paléontologie, Université de Louvain.*)

GÉOLOGIE SOUS-MARINE — *Sur une nouvelle fosse de la Manche occidentale, la fosse du Pluteus.* Note (*) de M. **Gilbert Boillot**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Les fosses de la Manche sont des dépressions généralement allongées creusées dans la plate-forme continentale. La principale d'entre elles est la fosse centrale, ou Hurd Deep, qui mesure 165 km de longueur. Mais il en existe d'autres plus petites, dont certaines étaient connues, comme la fosse de la Hague ou la fosse d'Ouessant, tandis que d'autres ont été découvertes par le *Pluteus* [1] (Trou Santic, fosse du Pluteus, fosse de l'île Vierge). Le Trou Santic, qui est un ensemble de dépressions circulaires, a été cartographié en 1960 [2]; la fosse de l'île Vierge, de forme au contraire allongée, en 1961 [2]; enfin cette année, F. Hinschberger a donné une étude morphologique de la fosse d'Ouessant [3]. Il restait donc à décrire la fosse centrale, la fosse de la Hague et la fosse du Pluteus [4].

1. *Morphologie de la fosse du Pluteus.* — Comme les autres fosses de la Manche, la fosse du Pluteus est creusée dans un plateau peu profond (65-70 m) et faiblement incliné vers l'Ouest; elle forme une gouttière légèrement incurvée, longue de 27 km environ, large au plus de 2,3 km, et profonde de 90 m en dessous du niveau des plus basses mers. Mais la dépression principale est accompagnée d'autres fosses plus petites, allongées ou circulaires (500 m à 2 km de grand axe, 98 m de profondeur) auxquelles nous avons donné le nom de « Trou Marcel » [5].

La fosse proprement dite a des formes régulières et très douces. Le fond est plat, et se raccorde insensiblement aux versants. Mais d'un bout à l'autre de la gouttière, la pente est plus forte sur le versant septentrional que sur le versant méridional. (L'opposition est la plus nette vers l'Est : 5 % au Nord, 2,5 % au Sud.) Les bords ne montrent pas de rupture de pente bien nette; ils se rapprochent à l'Ouest et se rejoignent sur le versant méridional de la fosse centrale avant d'en atteindre le fond. Les deux dépressions, bien que très voisines, ne sont donc pas vraiment confluentes comme le seraient des vallées fluviales.

Les dépressions du Trou Marcel sont asssez différentes. A l'échelle où la carte fut levée, aucune dissymétrie régulière n'est apparue. En revanche les pentes sont souvent raides (20 %), et la morphologie est très accidentée tant dans les creux que dans les régions qui les séparent : le plateau régulier surplombant à l'Ouest la fosse du Pluteus est ici percé d'un grand nombre de dépressions, souvent trop étroites pour être dessinées. Cette morphologie se continue au Nord du Trou Marcel jusqu'à la fosse centrale, et il est probable que dans cette région d'autres petites fosses restent à découvrir.

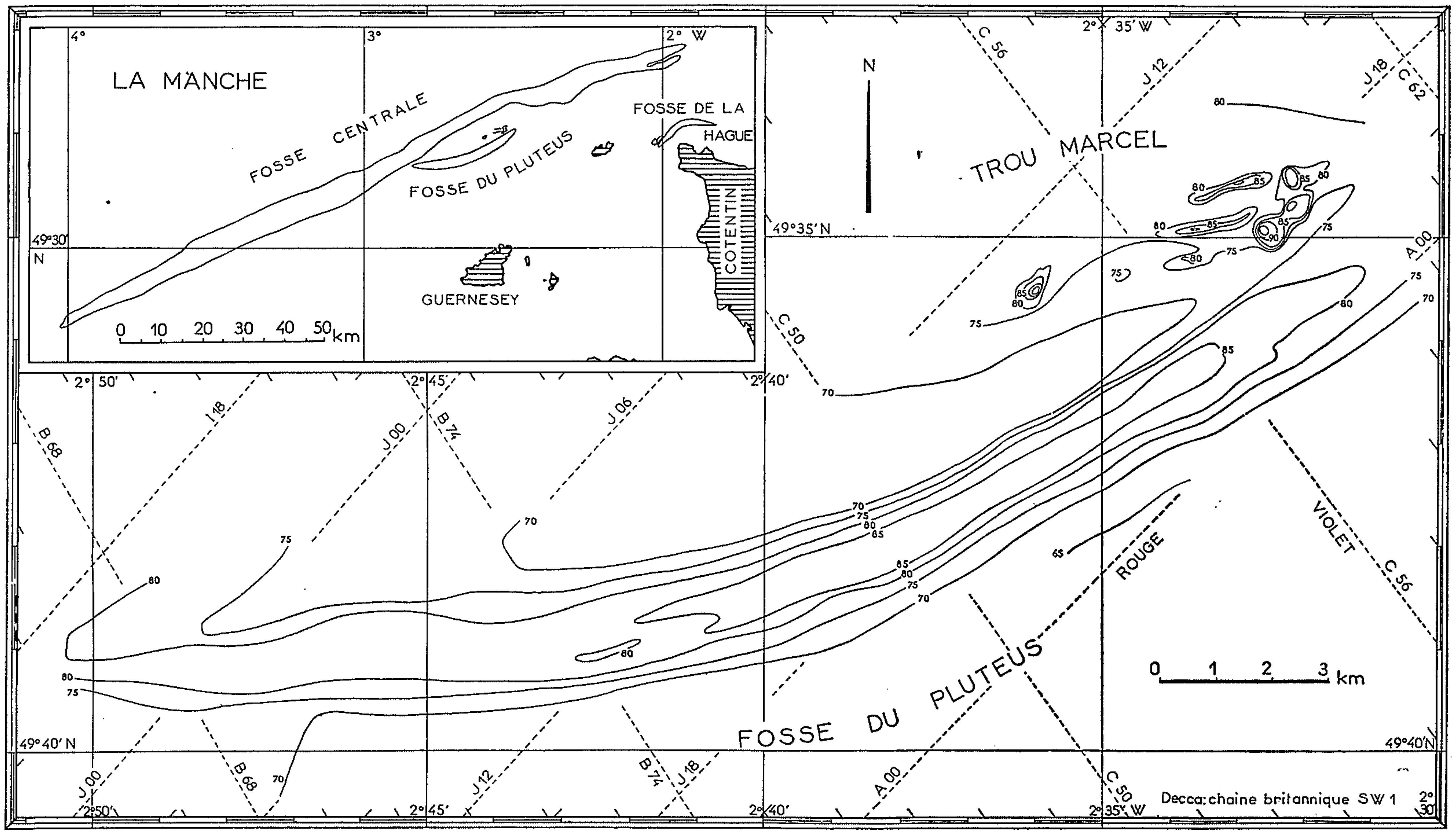
2. *Répartition des sédiments.* — Aux abords du Trou Marcel et dans la partie orientale de la fosse principale, les seuls échantillons sableux proviennent des petites dépressions; partout ailleurs le fond est rocheux, recouvert d'une mince couche de cailloux [silex et débris calcaires autochtones; galets cristallins et gréseux issus de la nappe des « cailloutis » ([6])]. Dans cette région en effet, les courants de marée dépassent 3 nœuds en grande marée, et augmentent encore d'intensité plus à l'Est ([7]); ils décroissent au contraire vers l'Ouest, et permettent alors une sédimentation de sables coquilliers entre les cailloux (moitié occidentale de la fosse du Pluteus).

3. *Nature du substrat rocheux.* — Les échantillons de roche trouvés dans la fosse du Pluteus et le Trou Marcel sont étudiés par P. Marie. D'après les premiers examens on peut distinguer : *a.* du Sénonien inférieur crayeux toujours en galets ; *b.* quelques rares débris de Lutétien; *c.* du Tertiaire lacustre (Miocène ?) à graines de Chara (un bel échantillon de Meulière); *d.* un calcaire souvent très gréseux, dolomitique, abondant dans tous les dragages et arraché en place à deux reprises dans le Trou Marcel. Cette roche contient des fragments remaniés peut-être jurassiques mais semble assez récente (Pliocène ?). La fosse du Pluteus et le Trou Marcel sont donc creusés dans des terrains d'âge différent mais toujours calcaires.

4. *Origine de la fosse du Pluteus et du Trou Marcel.* — La nappe des cailloutis continentaux, dont on trouve des témoins dans les dépressions et sur tout le plateau qui les entoure, s'est déposée à l'air libre probablement à la fin du Pliocène ou au début du Quaternaire [([6]), ([8])]. Venue du Sud, elle aurait nécessairement comblé ces dépressions si elles avaient existé, ou bien n'aurait pu les franchir.

La fosse du Pluteus et le Trou Marcel sont donc plus récents que les cailloutis, et par conséquent quaternaires. Parmi les dépressions du Trou Marcel, certaines sont à peu près circulaires, et d'autres allongées à l'image de la fosse principale. Les deux sortes de dépressions se ressemblent ainsi par leur âge et leur forme, et de plus elles sont creusées dans les mêmes roches. Malgré des dimensions très inégales, elles paraissent donc étroitement apparentées.

Une érosion actuelle par les courants de marée n'explique pas leur répartition : la fosse du Pluteus s'étend vers l'Ouest dans une région où les courants diminuent et permettent la sédimentation, et se termine précisément à l'Est à l'endroit où ces courants s'accroissent. La tectonique elle-même est une explication insuffisante : elle peut rendre compte de la forme des fosses allongées ([3]), mais non des dépressions circulaires; de plus, des mouvements si importants au Quaternaire sont assez invraisemblables dans cette région. La meilleure hypothèse reste donc celle d'une origine karstique [([2]), ([6])]. Le Trou Marcel est probablement un ensemble de dolines, la fosse du Pluteus une vallée aveugle, sorte de grand



Courbes de niveaux de 5 en 5 m à partir du 0 des cartes marines françaises. Levé topographique par écho-sondage, navigation par système Decca; fond topographique Decca L (D-1) 2669. Carte de la fosse principale dressée à partir de 23 profils distants de 1 km environ, selon les hyperboles violettes du réseau Decca. Carte des dépressions accessoires dressée à partir de 18 profils dans deux directions orthogonales, selon les hyperboles violettes, les demi-hyperboles violettes, les hyperboles rouges et les demi-hyperboles rouges. La position Decca était relevée toutes les 2 mn. Corrections des hauteurs de la marée en prenant pour base l'amplitude de la marée à Ouessant et pour base de temps la marée à Guernesey (prédictions du Service Hydrographique de la Marine pour les journées du 25 avril et 6 juin 1963).

poljé, sans doute installé sur d'anciennes fractures; enfin la morphologie irrégulière qui s'observe sur le plateau avoisinant évoque un lapiez.

Cette interprétation soulève cependant une objection. La fosse du Pluteus est probablement en grande partie creusée dans le Crétacé, et l'on ne connaît pas de formes karstiques aussi considérables dans la craie actuellement à l'air libre [3]. Mais la pétrographie du Crétacé sous-marin, et par conséquent ses propriétés, sont différentes de celles de la craie connue sur le continent. On a par ailleurs la preuve que la Manche a été exondée au Quaternaire, au moment où les galets des cailloutis furent gélivés sur place [6]. Dans ces conditions il s'est nécessairement produit une érosion karstique dans les couches calcaires [9].

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) Le *Pluteus* est le navire océanographique du Laboratoire de Roscoff. J'ai été aidé dans les missions de cette année par M. Cabioch et par MM. Lancelot, Le Gorgeu, Lemerre et Poutiers.

(2) G. Boillot, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2219 (Note corrigée en collaboration avec G. Millot, *Comptes rendus*, 254, 1961, p. 3008); *Ibid.*, 252, 1961, p. 156.

(3) F. Hinschberger, *Norois*, n° 39, 1963, p. 217-233.

(4) La fosse du *Pluteus* a été découverte en 1960 (1). Elle n'est pas dessinée sur les cartes marines à l'exception d'une petite dépression indiquée approximativement au milieu de la fosse.

(5) Marcel est le prénon du patron actuel du *Pluteus* (M. Creignou).

(6) G. Boillot, *Cahiers de Biologie marine*, 2, 1961, p. 187-208.

(7) Service Hydrographique de la Marine, Publication n° 427 A, 1953, 276 pages.

(8) L'âge pliocène supérieur ou quaternaire ancien des cailloutis serait définitivement démontré si les calcaires sur lesquels ils reposent au Trou Marcel sont bien pliocènes comme le pense P. Marie.

(9) Cette Note sera suivie de deux autres publications concernant la fosse de la Hague et la fosse centrale.

(Laboratoire de Géographie physique et Géologie dynamique, Faculté des Sciences, Paris.)

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Développement de l'embryon chez le* Cercis Siliquastrum *L.* Note (*) de Mlle **Marie-José Goursat**, présentée par M. René Souèges.

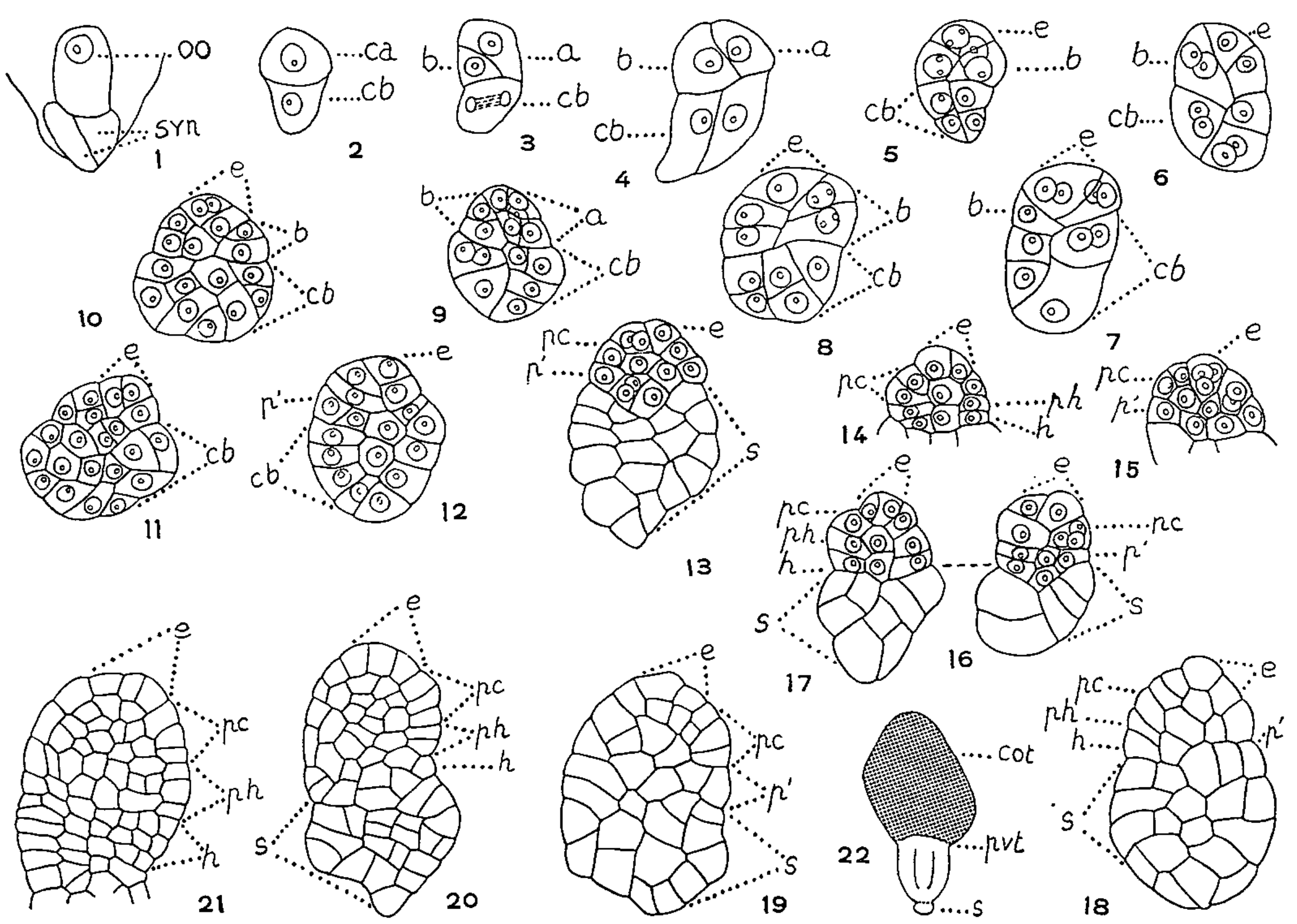
Le *Cercis Siliquastrum* L. est à placer dans le même groupe de la classification périodique de R. Souèges que le *Trifolium minus* Rehl. Il est intéressant de noter que cette Césalpiniée trouve place dans la même famille embryogénique que la plus grande majorité des Papilionacées dont le développement embryonnaire est actuellement connu.

Parmi les Légumineuses, si les Papilionacées ont motivé des recherches embryogéniques importantes, il semble à notre connaissance, que les Césalpiniées n'aient fait l'objet d'aucune étude autre que celle de Léon Guignard. Ce savant a donné des figures très précises, mais ne nous permettant pas d'apporter une conclusion sur leur type embryogénétique [1]. Il nous a paru intéressant de suivre pas à pas le développement de l'embryon chez l'Arbre de Judée, *Cercis Siliquastrum* L. [2], dont les représentants cultivés dans la région parisienne fructifient abondamment.

La première division de l'oosphère (*fig.* 1) donne deux cellules *ca* et *cb*. Par une division oblique, la cellule *ca* engendre deux cellules-filles *a* et *b* (*fig.* 3), avec un peu de retard toutefois; la cellule *cb* se divise longitudinalement (*fig.* 4). Il se constitue ainsi un trétrade proembryonnaire de la catégorie globuleuse B_1. La cellule *b* restant indivise, la cellule *a* se cloisonne longitudinalement en déterminant la formation d'une épiphyse *e* (*fig.* 5 et 6). Pendant ce temps, les cellules en *cb* se recoupent transversalement. Il est à noter, dès à présent, qu'il n'y a pas de différence de taille sensible entre l'embryon quadricellulaire et l'octocellulaire. Il se produit tout d'abord un grossissement de toutes les cellules formées (*fig.* 3 et 4), qui se cloisonnent ensuite à plusieurs reprises sans que l'embryon augmente sensiblement de taille (*fig.* 5 à 17). Le même phénomène se reproduira d'ailleurs dans la suite du développement (*fig.* 18 à 20). Après la formation de l'épiphyse *e*, la cellule *b* se divise transversalement (*fig.* 8). Par le jeu de cloisonnements successifs, soit longitudinaux, soit transversaux, nous voyons se former une assise *pc*, partie cotylée *sensu lato*, et une assise *p'* qui engendrera la partie hypocotylée *ph* et le massif hypophysaire *h* (*fig.* 13). La délimitation entre les deux assises *ph* et *h* se fait assez tardivement (*fig.* 14, 16 et 17). Le suspenseur se développe en même temps que l'embryon, mais, à un stade déjà avancé, nous pouvons voir qu'il n'y a pas de délimitation nette entre suspenseur et embryon proprement dit, si l'on ne fait intervenir les caractères cytologiques (*fig.* 18 et 19). Nous pouvons remarquer cependant que le suspenseur restera réduit à un nombre relativement petit de cellules. Après la figure 20, il ne semble plus susceptible d'accroissement. C'est alors seulement que nous voyons apparaître avec netteté le massif hypo-

cotylé (*fig.* 21). L'embryon proprement dit est constitué de cellules relativement petites. Le suspenseur, globuleux, est assez peu développé (*fig.* 22).

De ce qui précède, nous pouvons constater combien ce développement semble proche de celui qui est décrit par R. Souèges chez une Papilionacée, le *Trifolium minus* Rehl. ([3]). Nous constatons de même que *ca* se divise en deux cellules inégales *a* et *b*, concourant à la formation d'une épiphyse; cependant que *cb* ne donnera que le suspenseur, ce qui correspond au



Cercis Siliquastrum L. — Fig. 1 à 22 : *oo*, oosphère; *syn*, synergides; *ca*, cellule apicale; *cb*, cellule basale; *a* et *b*, cellules issues de *a* et cellules qui en dérivent; *e*, épiphyse; *pc*, partie cotylée *sensu lato*; *p'*, assise qui engendre la partie hypocotylée *ph* et le massif hypophysaire *h*; *s*, suspenseur; *cot*, cotylédons; *pvt*, point végétatif de la tige. Les figures 16 et 17 représentent deux aspects du même proembryon. En 22, coupe sagittale de l'embryon proprement dit. (G × 340 pour les figures 1 à 21; G × 16 pour la figure 22.)

deuxième groupe et au VIe mégarchétype de la classification embryonomique de R. Souèges ([4]).

En admettant que le *Trifolium minus* Rehl. représente le type embryonomique le plus fréquemment rencontré chez les Papilionacées, nous devons donc rapprocher le *Cercis Siliquastrum* L. de ces dernières. Devons-nous conclure que les Césalpiniées sont proches des Papilionacées ? Nous ne pouvons le faire sans restrictions. Il nous faut tout d'abord reconnaître que les Papilionacées présentent une grande variété de types embryonomiques. Nous citerons pour mémoire le *Phaseolus vulgaris* L. [premier groupe, IVe mégarchétype ([5])], l'*Ervum hirsutum* L. [onzième groupe,

VIe mégarchétype ([6])] ou le *Lens esculenta* Mœnch. [quinzième groupe, VIe mégarchétype ([7])].

En outre, le *Cercis Siliquastrum*, avec ses feuilles entières, alors que les Césalpiniées ont des feuilles généralement pennées, présente un caractère morphologique que Velenowski ([8]) considère comme un critère très net d'évolution. Peut-on affirmer dès lors que le *Cercis Siliquastrum* doit être pris comme exemple typique de l'embryogénie des Césalpiniées ? Néanmoins, sa présence dans le deuxième groupe du VIe mégarchétype ne nous semble pas dénuée d'intérêt. Peut-être les Césalpiniées issues d'ancêtres communs aux Papilionacées, ont-elles évolué, dans de certaines limites, d'une façon comparable à ces dernières.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

([1]) L. GUIGNARD, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 6e série, 12, 1881, p. 45.
([2]) P. TAUBERT, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, Leipzig, 3, n° 3, 1894, p. 146.
([3]) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1018.
([4]) R. SOUÈGES, *La cinématique de la vie*, Flammarion, Paris, 1954, p. 63.
([5]) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 637.
([6]) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 838.
([7]) P. CRÉTÉ, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 590.
([8]) J. VELENOWSKY, *Vergl. Morph. d. Pflanzen*, 2 vol. suppl., Prague, 1905-1913.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude ontogénique du méristème végétatif et de sa transformation lors de l'édification de l'inflorescence, chez le* Lilium candidum *L.* (*Liliacées*). Note (*) de Mme **Simonne Rivière**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le développement relativement lent, en six mois, de la tige florifère de *Lilium candidum*, permet de suivre les modifications subies par l'apex au cours du passage de l'état végétatif à l'état reproducteur. Des étapes de transition se révèlent alors très nettement. De même, on peut suivre une évolution progressive des pièces foliacées, depuis la feuille proprement dite, jusqu'à la bractée florale.

La tige aérienne, annuelle, d'un bulbe adulte de *Lilium candidum* se développe de la fin du mois de janvier (à la reprise de la végétation), jusqu'au mois de juin (époque de la floraison). Elle porte des feuilles, d'abord disposées en une rosette dense, puis ultérieurement écartées les unes des autres par un accroissement intercalaire. Cet accroissement se manifeste d'abord à la partie basale de la rosette, il gagne progressivement ensuite les parties supérieures de la tige, et se termine à la floraison. Les feuilles, d'aspect extérieur analogue, ont une taille décroissante depuis la base jusqu'au sommet de la tige.

Nous avons suivi, durant tout le développement, les modifications de l'apex en effectuant des coupes longitudinales axiales dans des échantillons comparables, issus de gros bulbes adultes, cultivés en pleine terre, dans des conditions naturelles de végétation.

La planche I (*fig.* 1 et 2) présente une section réalisée dans un échantillon récolté au début du mois de janvier. Nous remarquons, dans les zones latérales de l'apex, des cellules étroites, très chromophiles, à nombreuses mitoses, ou méristème de flanc (*pl.* I, *fig.* 1 et 2, *mf*). Dans la partie axiale centrale, trois assises superficielles recouvrent l'apex (*pl.* I, *fig.* 1 et 2, *za*). Leur chromaticité est faible. On y trouve cependant de rares divisions anticlines (*pl.* I, *fig.* 2, *ac* 1 et *ac* 2). Au-dessous, une zone méristématique, aux cloisonnements périclines et anticlines forme le *corpus* (*pl.* I, *fig.* 1 et 2, *co*). Un important méristème médullaire (*pl.* I, *fig.* 1 et 2, *mm*) est reconnaissable à ses cellules alignées tangentiellement, de plus en plus vacuolisées à mesure qu'on s'éloigne de l'apex.

L'« anneau initial », ou méristème de flanc, sur la planche I, est à droite, à l'état de repos relatif, tandis qu'à gauche, il construit le soubassement de la prochaine feuille (*pl.* I, *fig.* 1 et 2, *sf*).

Ces faits traduisent le *fonctionnement plastochronique*, caractéristique de la *phase végétative*.

A la fin du mois de janvier (*pl.* I, *fig.* 3), l'apex s'accroît dans son ensemble. Les organes foliacés formés maintenant par le méristème sont, à l'état adulte, plus petits que les feuilles végétatives précédemment

formées. La chromaticité s'étend bientôt à la région tunicale centrale (*pl.* I, *fig.* 3, *za*). L'intervalle entre les plastochrones diminue, tandis que la feuille de rang *n*, *fen* atteint 27 μ de hauteur, le soubassement de la feuille *fen* + 1 est déjà achevé. Cette *phase de transition*, assez courte, précède un remaniement général du méristème.

Au mois de février et au début du mois de mars, l'apex s'accroît de plus en plus, mais surtout par des divisions anticlines qui l'élargissent considérablement; l'activité mitotique se répartit superficiellement (*pl.* I, *fig.* 4). Les trois assises cellulaires tunicales, fortement chromatiques et à volumineux nucléoles (*pl.* I, *fig.* 4, *tu*), et les cellules superficielles du *corpus* (*pl.* I, *fig.* 5, *co*) forment maintenant une nappe méristématique de surface. Dans sa partie profonde, le *corpus* subit des cloisonnements tangentiels et forme des files cellulaires régulièrement aplaties. Peu après, les cellules basales du *corpus* se vacuolisent (*pl.* I, *fig.* 4 et 5, *cv*).

Comme durant la phase végétative, les organes foliacés émis par l'apex sont issus de cloisonnements de la deuxième assise tunicale (*pl.* II, *fig.* 1, *ibf*), mais ceux-ci ne sont plus précédés par l'édification d'un soubassement. Peu à peu, les bractées remplacent les feuilles. L'apex parcourt la *phase pré-inflorescentielle*.

A la fin du mois de mars, le rythme plastochronique cesse. Les dernières bractées apparaissent presque simultanément. La croissance de la pousse annuelle ne se fera plus que par élongation intercalaire. A la base des dernières bractées (*pl.* II, *fig.* 2, *bf*), sur leur face interne, se forment alors les *ébauches florales* (*pl.* II, *fig.* 2, *mfl*) par des cloisonnements périclines de la troisième assise tunicale. Peu après, le méristème floral s'ordonne en trois couches superficielles régulières, qui recouvrent des files de cellules perpendiculaires aux assises de surface (*pl.* II, *fig.* 3, *cs*).

Explication des Figures.

Apex de la tige annuelle de *Lilium candidum* L.,
sections longitudinales axiales (5 μ).

Planche I.

Fig. 1 et 2. — Navachine-hématoxyline [*fig.* 1, G×80; *fig.* 2 (détail de la figure 1), G×210].

Phase végétative : Présence d'un méristème de flanc actif : *mf*, entourant une zone peu chromophile : *za*, formée de trois assises superposées à cloisonnements anticlines (*fig.* 2), *ac* 1 et *ac* 2; *corpus : co*; méristème médullaire : *mm*; soubassement foliaire : *sf*.

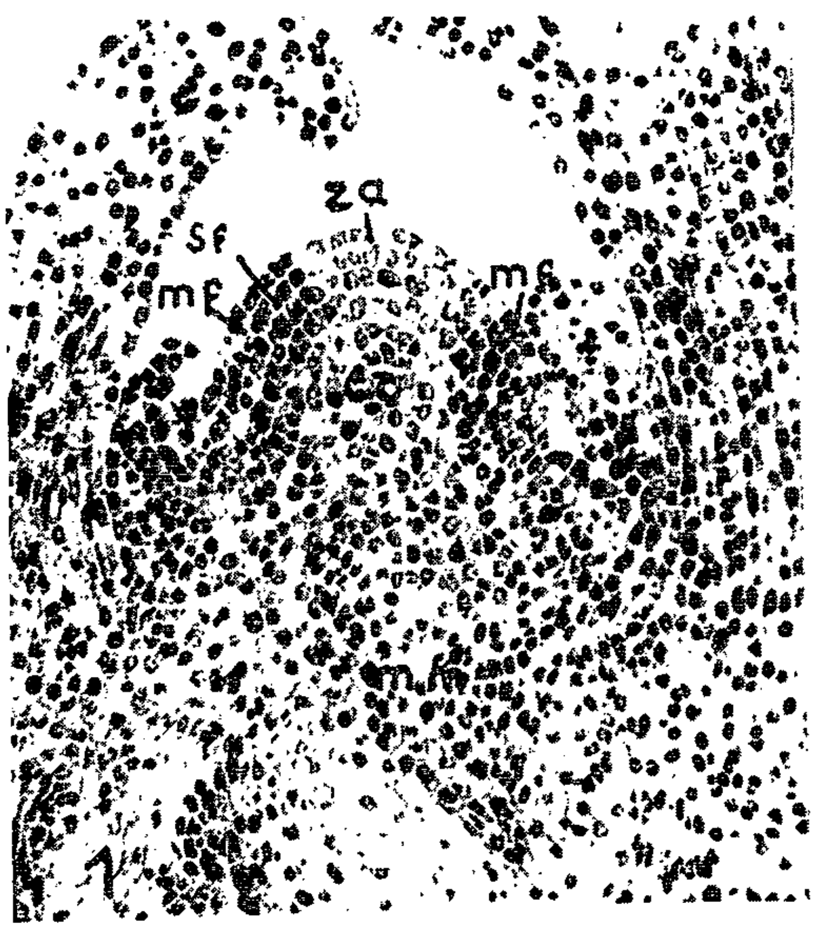
Fig. 3. — Navachine-hématoxyline (G×150).

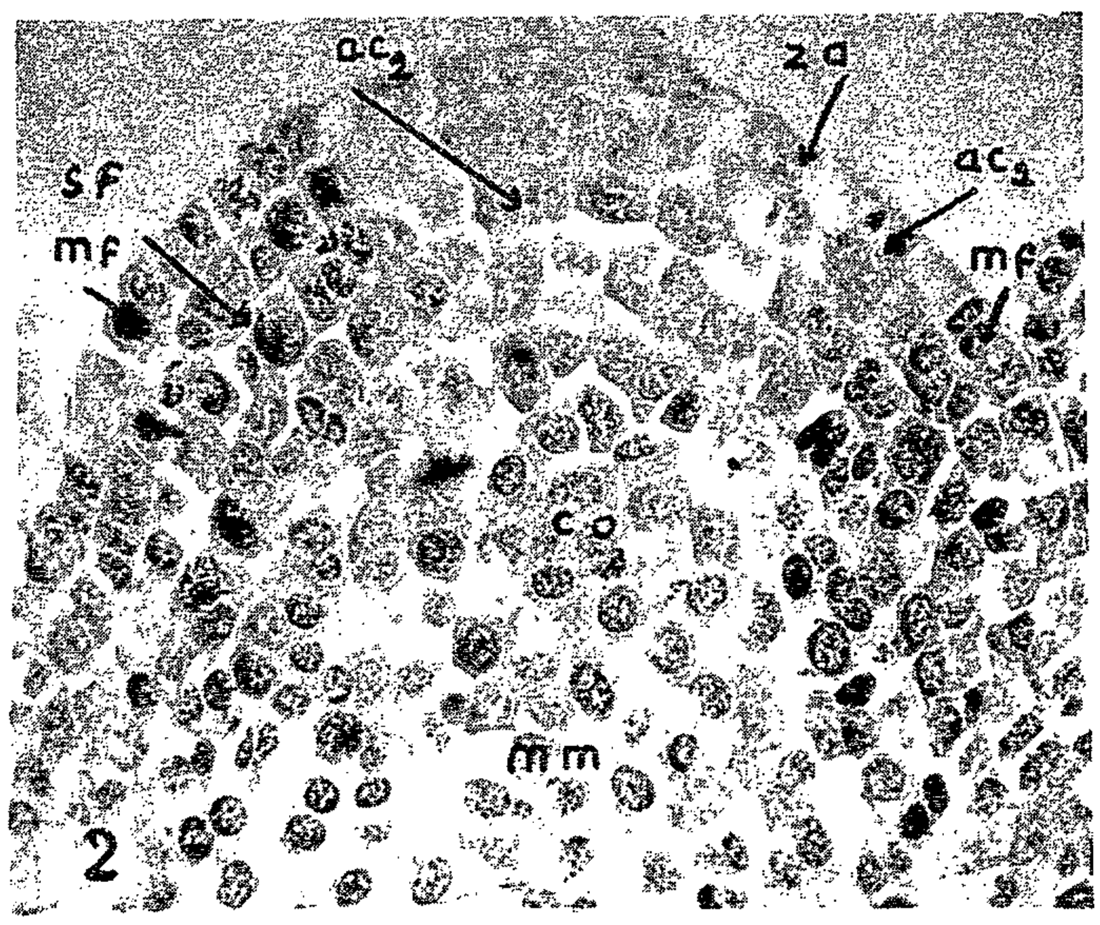
Phase transitoire : Noter la chromaticité plus accentuée de la zone axiale : *za*; *fen* et *fen* + 1, dernières feuilles initiées, dont l'apparition est presque simultanée (*voir* texte).

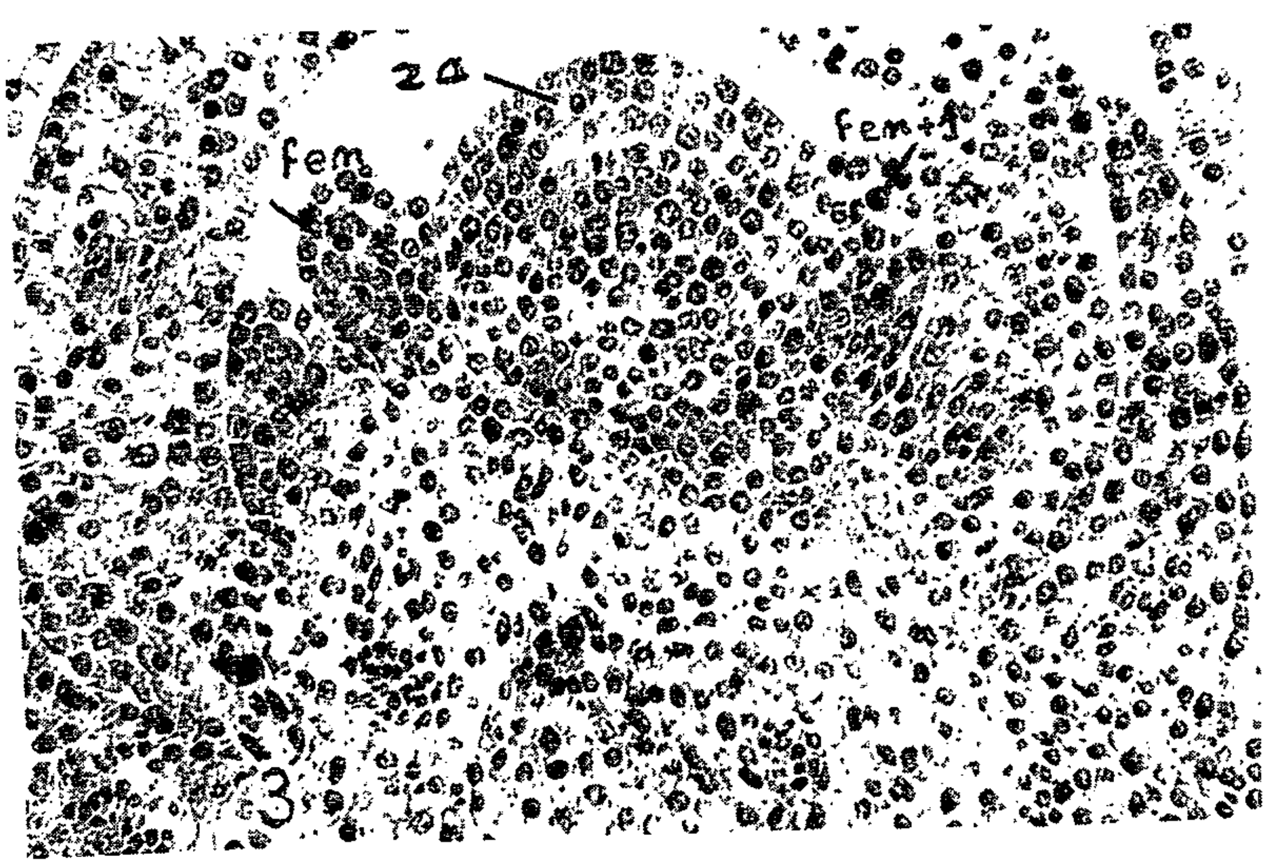
Fig. 4 et 5. — Navachine-fuchsine basique de Schiff et réaction nucléaire de Feulgen; coloration membranaire par le rouge de ruthénium [*fig.* 4, G×65; *fig.* 5 (détail de la figure 4), G×150].

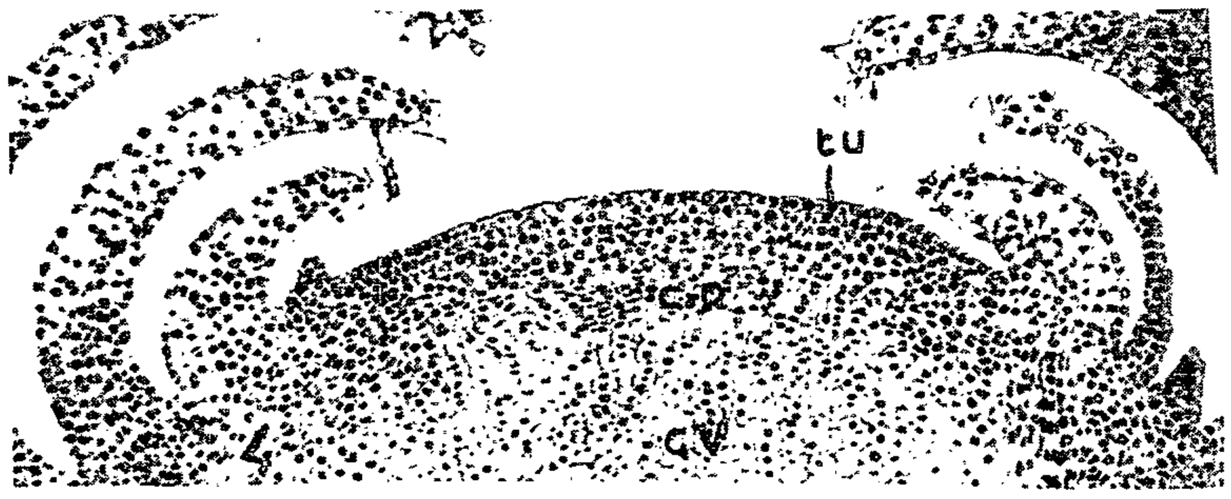
Phase pré-inflorescentielle : L'apex s'est considérablement élargi et aplati. La partie tunicale : *tu* et la partie supérieure du *corpus* : *co* forment une nappe méristématique, tandis que les cellules basales du *corpus* se vacuolisent : *cv*.

PLANCHE I.


za
sf
mf
mf
mm
1


ac2
za
ac2
sf
mf
mf
co
mm
2


za
fem
fem+1
3


tu
co
cv
4

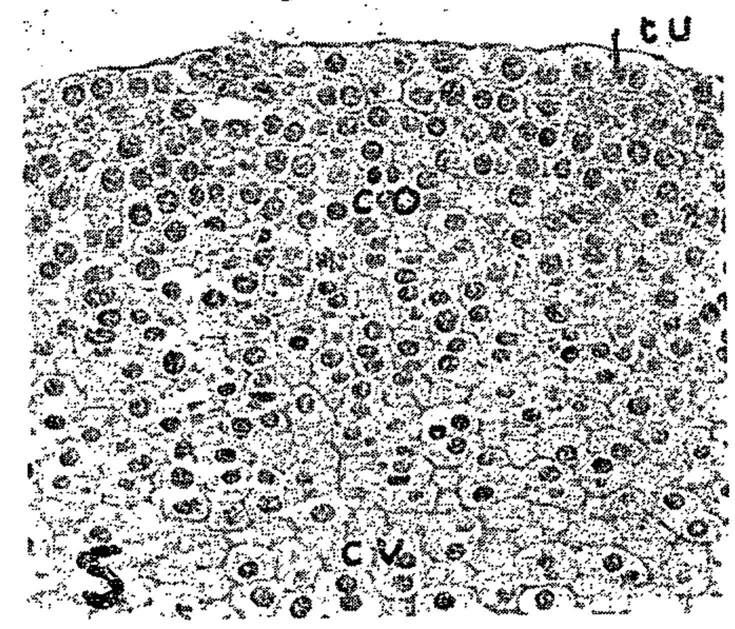

tu
co
cv
5

PLANCHE II.

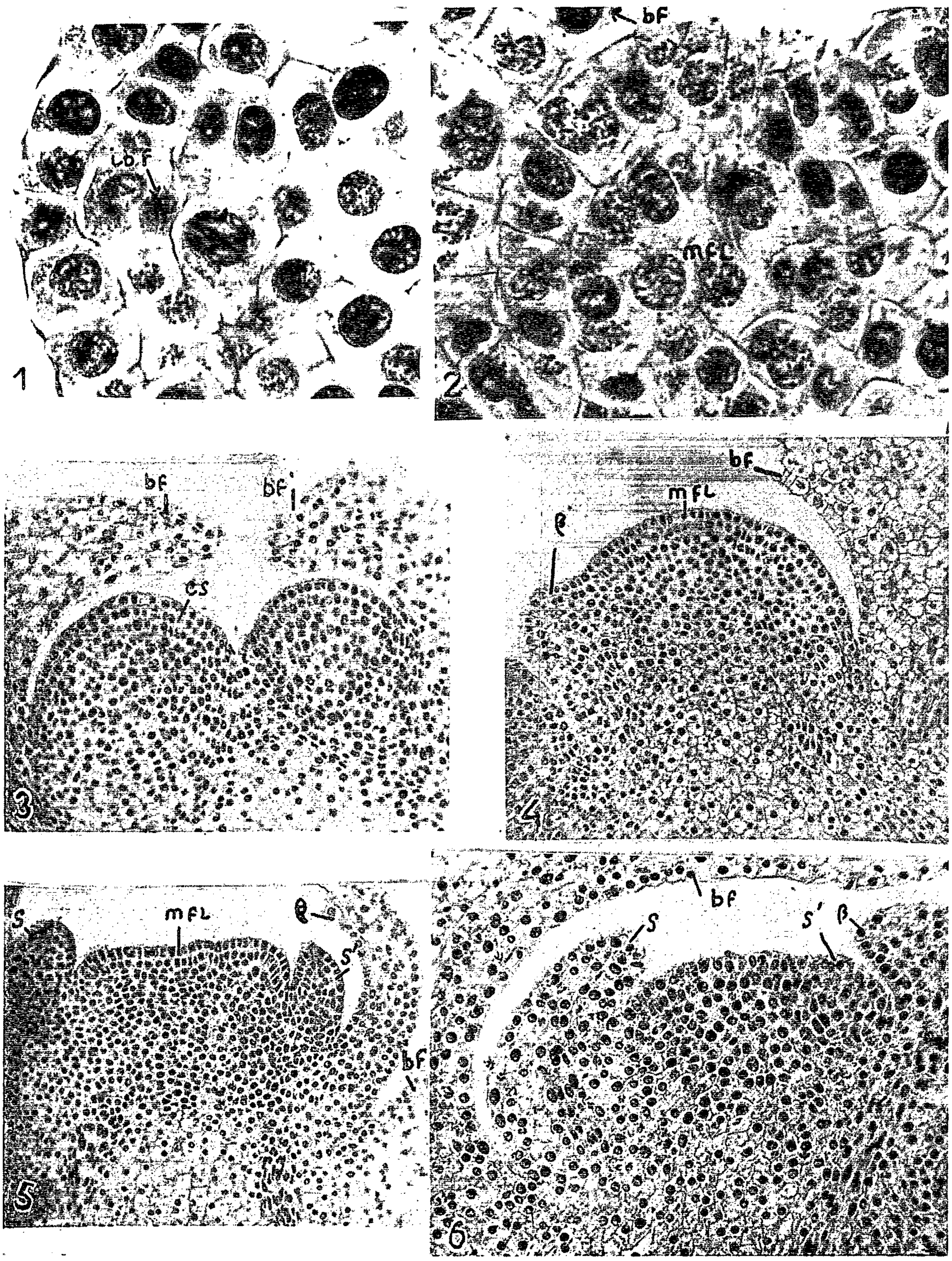


Planche II.

Fig. 1 à 6. — Navachine-fuchsine basique de Schiff et réaction nucléaire de Feulgen; coloration membranaire par le rouge de ruthénium.

Fig. 1 (G × 450). — *Initiation d'une bractée foliacée : ibf* par des cloisonnements périclines sous-épidermiques de la deuxième assise tunicale.

Fig. 2 (G × 450). — *Phase reproductrice : initiation d'un méristème floral.* Formation d'un méristème floral : *mfl*, à l'aisselle d'une bractée florale : *bf*.

Fig. 3 (G × 90). — *Développement de deux méristèmes floraux à l'aisselle des bractées mères : bf* et *bf'*; *cs*, couche superficielle formée de trois assises de cellules régulières.

Fig. 4 (G × 90). — *Formation de la bractéole :* β, sur le flanc du méristème floral : *mfl*; *bf*, bractée florale.

Fig. 5 (G × 90). — La bractéole β se différencie. Initiation des sépales *s* et *s'*. Dans le méristème floral restant : *mfl* s'ébauchent les premiers cloisonnements des pétales et des étamines; *bf*, bractée florale.

Fig. 6 (G × 100). — *Ébauche florale* (plus jeune que celle de la figure 5). A l'aisselle de la bractée *bf*, le méristème floral a donné naissance, à droite, à une bractéole β (en coupe oblique sur la figure). Le sépale de gauche *s* est déjà distinct, celui de droite *s'* est en formation.

Au mois d'avril, le bourgeon saillant que nous venons de décrire s'élargit par des divisions anticlines. Sur un de ses flancs plus ou moins opposé à la bractée mère, *bf*, se forment une bractéole β (*pl.* II, *fig.* 4), puis les sépales (*pl.* II, *fig.* 5 et 6, *s* et *s'*). Les fleurs se différencient en ordre acropète et sont toutes en place au sommet de la tige à la fin du mois d'avril. C'est l'étape finale de la transformation de l'apex végétatif en apex inflorescentiel.

L'étude ontogénique de l'apex de *Lilium candidum* nous a permis d'établir l'existence de quatre phases successives au cours de la vie de la plante : phase végétative, phase transitoire, phase pré-inflorescentielle et phase reproductrice.

La phase végétative est caractérisée par le fonctionnement plastochronique d'un méristème de flanc. Durant la phase transitoire, l'activité méristématique s'étend à la zone axiale centrale de l'apex qui s'accroît dans son ensemble, tandis que naissent les premières bractées foliacées. La phase pré-inflorescentielle est marquée par l'édification d'une nappe méristématique superficielle. A ce stade, le rythme plastochronique se ralentit, puis cesse et les bractées florales apparaissent. A l'aisselle de ces bractées, des méristèmes floraux naissent par des cloisonnements périclines situés dans la troisième assise de l'apex : la phase reproductrice est acquise.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(*Laboratoire de Travaux pratiques S.P.C.N.,*
12, *rue de l'Abbé de l'Épée, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'expression de la croissance des cultures de tissus végétaux au moyen du phosphore nucléique.* Note (*) de M. **Roland Douce**, présentée par M. Roger Heim.

L'évolution en fonction du temps du phosphore nucléique dans des colonies tissulaires normales et tumorales de Scorsonère cultivées *in vitro* est parallèle à celle de l'azote protéique. La quantité de phosphore disponible dans le milieu utilisé est le facteur limitant de la croissance des cultures.

L'emploi des critères classiques, poids frais (PF) ou poids sec (PS), ne permet pas, comme l'ont montré en particulier Lioret [(1), (2)] et Lance [(3), (4)], d'exprimer avec une précision suffisante, pour les études de physiologie tout au moins, la croissance de colonies tissulaires cultivées *in vitro*. Il est nécessaire, en effet, de relier les résultats obtenus à une grandeur en relation étroite avec la quantité de « masse active » des colonies et l'azote protéique (NP), choisi par ces deux auteurs, répond beaucoup mieux à cette exigence.

On pouvait également imaginer de se baser sur les quantités d'acides nucléiques présentes à chaque moment dans les cultures. Quelques auteurs [(5), (6), (7)] ont abordé, d'une manière accessoire, à l'occasion d'autres travaux, l'étude de l'évolution de ces composés dans quelques types de colonies maintenues *in vitro*, sans tenter d'établir toutefois une relation nette entre l'un ou l'autre des acides, d'une part, et la croissance pondérale ou l'azote protéique, d'autre part. De plus, les différentes techniques utilisables pour l'évaluation séparée des deux types d'acides nucléiques ne sont pas à l'abri de toute critique et il paraît préférable, actuellement, d'employer plus simplement, comme l'a d'ailleurs suggéré Gautheret (8), la teneur en phosphore nucléique total (PNT) comme critère de référence.

Aussi, avons-nous suivi l'évolution de ce dernier facteur au cours de la culture de tissus végétaux normaux et tumoraux cultivés *in vitro* et comparé les résultats obtenus à ceux que fournissent d'autres critères, tels que le poids frais et l'azote protéique.

Pour cela, nous avons ensemencé des fragments calibrés de colonies normales et tumorales (souche de crown-gall et souche anergiée) de Scorsonère sur leurs milieux de cultures habituels (milieu de Heller; solution de Berthelot; glucose, 5 %; gélose, 1 %, et contenant, de plus, 3.10^{-7} d'acide β-indolylacétique dans le cas du tissu normal), puis maintenus à une température constante (21°C) et à la lumière diffuse. Des lots de 15 à 20 cultures ont ensuite été périodiquement prélevés, puis pesés pour chaque tissu. Les déterminations des NP et PNT ont été effectuées sur les poudres obtenues par broyage des colonies, après lyophilisation de celles-ci.

L'estimation du NP a été obtenue par colorimétrie (réaction de Nessler) après élimination de l'azote soluble par l'acide trichloracétique 1,0 N et minéralisation sulfurique. Quant à celle du PNT, elle comportait tout d'abord l'élimination du phosphore acidosoluble par lavage avec de l'acide trichloracétique 0,6 N, et celle des phosphatides par un mélange bouillant d'éthanol et d'éther (3 : 1). Les acides nucléiques étaient alors extraits par la méthode de Schneider [9] et le dosage du phosphore effectué, après minéralisation sulfurique à 140°, selon la méthode de Fiske et Subbarow [10].

Les résultats obtenus sont consignés dans la figure 1 (*a*, *b*, *c*) qui représente la croissance des trois types de colonies tissulaires exprimée au cours

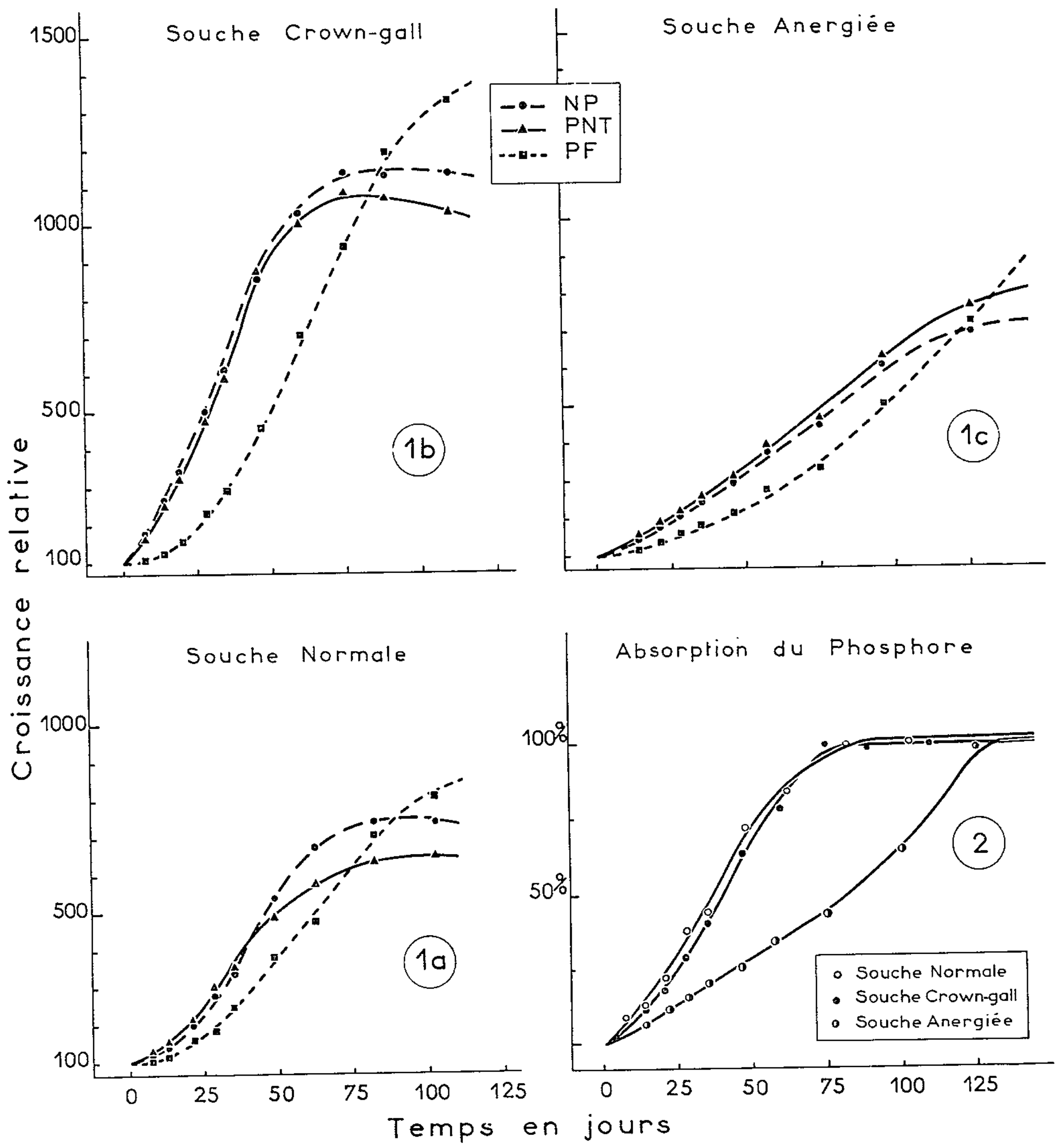


Fig. 1. — Croissance relative en fonction du temps de culture de colonies normales (*a*) et tumorales (*b* et *c*) de Scorsonère.

Fig. 2. — Évolution, en fonction du temps, de l'absorption du phosphore contenu dans le milieu par des colonies normales et tumorales de Scorsonère.

du temps en fonction du PF, du contenu en NP et PNT moyens d'une colonie tissulaire. Afin de rendre comparables entre eux les différents critères de croissance, les valeurs caractérisant les colonies au moment de l'ensemencement ont été arbitrairement égalées à 100.

Cette figure montre qu'il existe un parallélisme relativement étroit, pour chacun des trois tissus, entre la croissance exprimée sur une base de PNT et celle donnée par l'évolution du NP. Par contre, la courbe obtenue par l'emploi du PF des colonies s'écarte sensiblement des deux représentations précédentes, comme l'avait déjà montré Lance (3) lors de ses recherches portant sur le NP.

On remarque, d'autre part, que les limites dans le temps des diverses phases de croissance — latence, croissance active et sénescence — dépendent des critères utilisés. Ceci est particulièrement net pour la phase de sénescence, systématiquement atteinte sur une base de NP ou de PNT alors que la « croissance » se poursuit encore activement sur une base de PF.

Nous avons pu montrer, d'autre part, que l'arrêt de la synthèse des acides nucléiques survient lorsque la quantité de phosphore mise à la disposition des tissus par le milieu de culture a été complètement absorbée, comme l'indique une comparaison des figures 1 et de la figure 2 qui montre l'épuisement en phosphore du milieu de culture. Ce phénomène se produit vers le 70e jour après l'ensemencement pour le tissu normal et celui de crown-gall, et vers le 130e jour pour le tissu accoutumé.

Si l'on rapproche cette observation de résultats obtenus antérieurement par Heller (11) il semble donc, d'une manière générale, que les phénomènes de sénescence manifestés par les colonies tissulaires cultivées *in vitro* soient dus à l'épuisement du milieu en phosphore, l'azote n'étant pas encore limitant, comme l'a montré Lance (4).

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) C. Lioret, *Ann. Biol.*, 31, 1955, p. 185-194.

(2) C. Lioret, *Thèse*, Paris, 1958, 127 pages (Libr. Gén. Enseign., Paris).

(3) C. Lance, *Rev. Gén. Bot.*, 64, 1957, p. 123-130.

(4) C. Lance, *Thèse*, Paris, 1963, 157 pages et *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 12e série, 4, 1963, p. 1-158.

(5) R. M. Klein, *Plant Physiol.*, 27, 1952, p. 335-354.

(6) L. Hirth, *Thèse*, Paris, 1958, 115 pages et *Rev. Path. Végét. Entom.*, 39, 1960, fasc. 2-3.

(7) L. H. Weinstein, W. Tulecke, L. G. Nickell et H. J. Laurencot, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 21, 1962, p. 371-386.

(8) R. J. Gautheret, *La culture des tissus végétaux. Techniques et réalisations*, 1959, 863 pages, Masson et Cie, Paris.

(9) W. Schneider, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 293-303.

(10) C. H. Fiske et Y. Subbarow, *J. Biol. Chem.*, 66, 1925, p. 375-400.

(11) R. Heller, *Rev. Gén. Bot.*, 63, 1956, p. 105-125.

(*Laboratoire de Biologie végétale IV, Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Inhibiteurs et induction auxines - oxydasiques.* Note (*) de MM. **Abdelhak Belhanafi** et **Paul-Émile Pilet**, présentée par M. Raoul Combes.

Il a été montré qu'après un prétraitement d'organes de plantules entières par l'acide β-indolylacétique (ABIA), les extraits de ces organes détruisent l'ABIA *in vitro* d'autant plus rapidement et intensément que la concentration pendant le prétraitement est plus élevée [(1), (2), (3)].

Rappelons que Galston et Dalberg (1) pensent qu'il y a synthèse adaptative des enzymes après un prétraitement à l'auxine. Pilet (2), se basant sur le fait que la période de latence pour des extraits enzymatiques de tissus jeunes est supprimée par un traitement au 2.4-dichlorophénol, suppose qu'il s'agit d'une adaptation enzymatique qui pourrait se traduire par exemple par une levée d'inhibition, les enzymes étant déjà présentes dans l'organe [(4), p. 336)].

Étudiant l'action inhibitrice des agents chélateurs sur l'activité auxines-oxydasique *in vitro* des extraits de racines (5), nous avons été amenés à analyser, par analogie avec les expériences citées plus haut, l'action d'un prétraitement par l'inhibiteur.

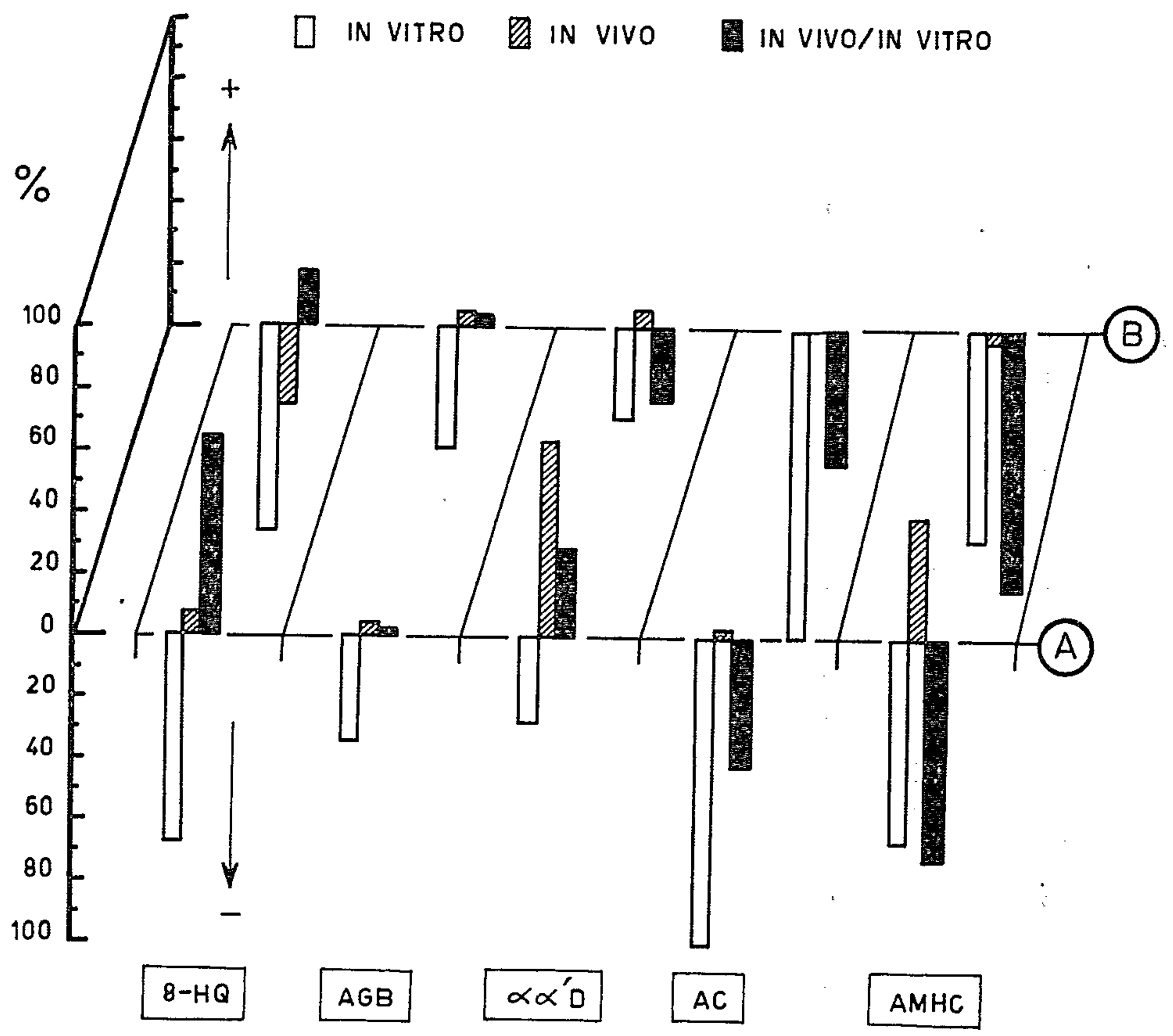
L'induction adaptative de l'enzyme pour le substrat étant admise, l'objet de ce travail est de mettre en évidence une adaptation vis-à-vis de l'effecteur. La plupart des auteurs ont fait varier uniquement la nature ou la concentration du substrat. Il nous a paru intéressant alors de comparer ces deux modes d'induction enzymatique.

L'examen de la figure montre que :

1° Pour l'activité auxines-oxydasique *in vitro* : les cinq effecteurs utilisés inhibent cette activité. C'est d'ailleurs en se basant sur cette propriété que nous avons choisi ces produits. Les trois premiers : la 8-hydroxyquinoléine (8-HQ), l'acide gibberellique (AGB) et l'α,α'-dipyridyl (α,α'-D) sont utilisés à des concentrations de 10 μg/ml dans la solution active qu'on met à incuber. Les deux autres produits, l'acide chlorogénique (AC) et l'acide 3-métoxy-4-hydroxycinnamique (AMHC) étant des inhibiteurs plus puissants n'ont été utilisés qu'à une concentration de 1 μg/ml. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus ultérieurement [(6), (7), (8)].

2° Pour l'activité auxines-oxydasique *in vivo* : ces effecteur sont au contraire une action stimulatrice ou neutre, sur l'activité auxines-oxydasique *in vivo* (mesurée *in vitro*) à une concentration de 5.10^{-4} M après 24 h de traitement. Ceci est vérifié pour les cinq produits lorsqu'on évalue l'activité enzymatique par rapport au poids frais (A) des racines utilisées pour préparer l'extrait. Cette stimulation est particulièrement nette pour l'α,α'-D et l'AMHC.

En se référant à l'unité d'organe (B), ces effecteurs n'influencent pas d'une manière nette l'activité enzymatique. Pour la 8-HQ on a une diminution d'activité qui s'explique par une inhibition de la croissance et un poids frais plus faible que celui des racines non traitées, pour un même nombre d'organes.



3° Pour l'activité auxines-oxydasique *in vivo-in vitro* : le prétraitement des plantules par ces effecteurs modifie l'action inhibitrices *in vitro* de ces mêmes effecteurs sur l'activité enzymatique (traitement *in vivo* et *in vitro*). L'action inhibitrice diminue et l'on note parfois même une stimulation.

Un prétraitement a pour résultat :

— pour la 8-HQ « d'inverser » l'action inhibitrice, obtenue *in vitro*, en se référant aussi bien au poids frais qu'à l'unité d'organe ;

— pour l'AGB de supprimer simplement l'action inhibitrice ;

— pour l'α,α'-D « d'inverser » l'inhibition par rapport au poids frais et de la réduire par rapport à l'unité d'organe ;

— pour l'acide chlorogénique de réduire l'inhibition ;

— enfin pour l'AMHC d'augmenter cette inhibition. Cette action diffère donc de celle des précédents effecteurs.

Dans la plupart des cas, les auxines-oxydases sont moins sensibles à l'action inhibitrice d'un effecteur, lorsque les plantules ont été prétraitées

par cet effecteur. Les prétraitements augmentent la quantité d'ABIA détruite en présence de l'inhibiteur. On peut parler d'une induction adaptative des systèmes enzymatiques aux inhibiteurs.

Comme pour l'adaptation au substrat, il reste à savoir s'il s'agit d'une synthèse adaptative d'enzymes spécifiques nouvelles ou d'une levée d'inhibition de systèmes enzymatiques préexistants.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) A. W. GALSTON et L. DALBERG, *Amer. J. Bot.*, 41, 1954, p. 373.
(2) P. E. PILET, *Rev. gén. Bot.*, 66, 1959, p. 450.
(3) P. A. SIEGENTHALER, *Thèse*, Lausanne, 1963.
(4) P. E. PILET, *Les Phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961.
(5) P. E. PILET et A. BELHANAFI, *Ann. Physiol. vég.*, 3, 1961, p. 73; *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3416.
(6) P. E. PILET et W. WÜRGLER, *Bull. Soc. bot. suisse*, 68, 1958, p. 54.
(7) P. E. PILET et G. COLLET, *Bull. Soc. bot. suisse*, 70, 1960, p. 180.
(8) G. COLLET, *Thèse. Lausanne*, 1962.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Lausanne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques à propos de l'action de la kinétine sur le mode de germination des turions de* Spirodela polyrrhiza *Schleid.* Note (*) de M. **Jean Guern**, présentée par M. Raoul Combes.

L'intensité de la dominance entre les frondes filles formées au cours de la germination des turions de *Spirodela polyrrhiza* dépend étroitement de la masse de ce turion. Elle est fortement réduite par incorporation de kinétine au milieu de culture. Cette substance agit durant les premiers stades de la germination du turion alors que la propriété de dominance n'est pas encore fixée.

Les recherches relatives à la morphogenèse des frondes de *Lemna trisulca* L. [(2), (3)] ont été étendues à une autre espèce de Lemnacées : *Spirodela polyrrhiza.* Cette espèce forme, dans les conditions naturelles, des turions auxquels nous nous sommes particulièrement intéressé. Alors que l'anatomie, les conditions de formation, la physiologie de la dormance et de la germination des turions ont fait l'objet de quelques travaux [Czopek (1), Henssen (4), Jacobs (5)], l'étude physiologique de la dominance entre les frondes formées par ces turions n'a pas été effectuée; nous nous sommes donc proposé d'étudier ce problème.

Des turions dormants de *Spirodela polyrrhiza* ont été récoltés dans la nature. Un séjour de deux semaines en chambre froide à la température de + 4° s'est avéré suffisant pour mettre fin à leur dormance. Ces turions alors exposés à la lumière (éclairement incandescent continu de 7 000 lx), à la température de 24°, germent rapidement suivant certaines caractéristiques qui vont être exposées au paragraphe suivant.

1. *Caractéristiques de la germination des turions de* Spirodela polyrrhiza. — Chaque turion possède deux ébauches de frondes filles; le plus souvent une seule de ces ébauches se développe lors de la germination. Cependant, dans quelques cas, les deux ébauches se développent simultanément avec des tailles nettement différentes, la plus grande correspondant à la fronde dominante.

Nous avons pu montrer que la taille adulte de la fronde dominante produite par un turion est d'autant plus élevée que la masse de ce dernier est plus importante. Dans un ensemble de turions de tailles variables, seuls ceux qui possèdent une masse suffisamment élevée peuvent assurer la croissance simultanée de leurs deux frondes filles. La réduction, par excision, de la masse des turions les plus volumineux provoque une accentuation de la dominance. L'intensité de la dominance entre les frondes filles formées au cours de la germination d'un turion de *Spirodela polyrrhiza* est donc déterminée par la masse de ce turion.

2. *Action de la kinétine incorporée au milieu de culture pendant toute la durée de l'expérience.* — Seules les concentrations élevées de kinétine (10^{-6} M et 10^{-5} M) stimulent le développement de la fronde fille dominée des turions de faible masse. Autrement dit, la taille moyenne des turions

dont les deux frondes filles présentent des développements simultanés est donc nettement diminuée sous l'action d'un traitement par la kinétine. Pour une concentration de kinétine déterminée, le rapport des tailles des deux frondes filles (donc l'intensité de la dominance) est d'autant plus grand que le turion qui leur a donné naissance possède une masse plus faible (*fig.* 1). Plus la masse d'un turion est faible, plus la concentration de kinétine nécessaire à la croissance équilibrée des frondes filles est grande; il existe donc une interaction étroite entre la kinétine et les matériaux nécessaires à la croissance contenus dans le turion.

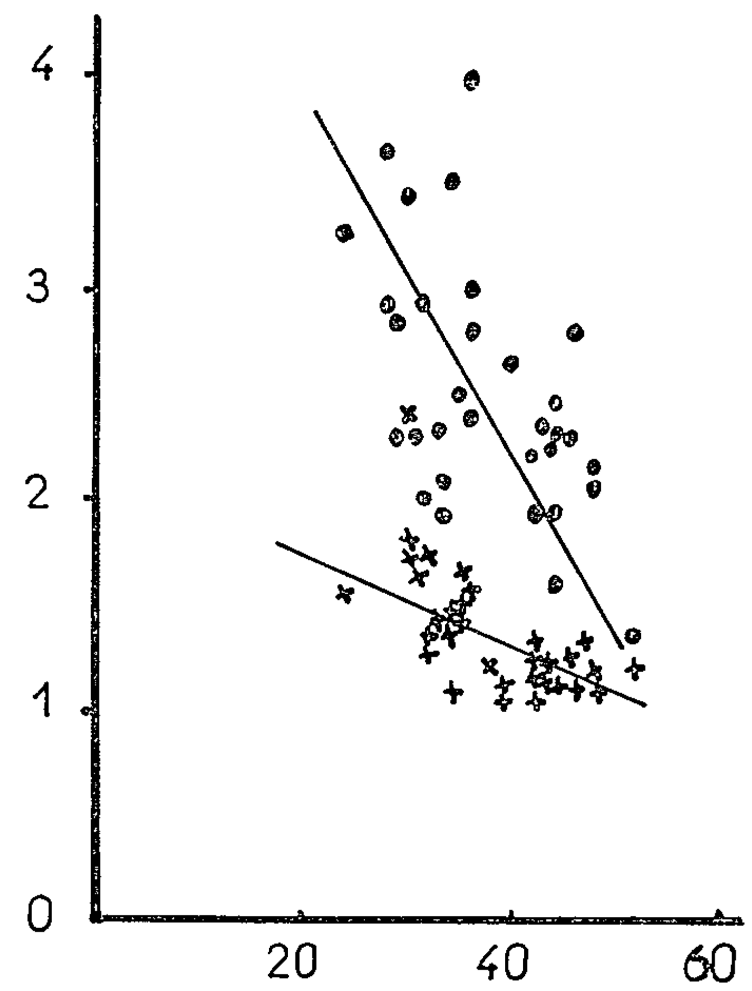


Fig. 1. — Influence de la largeur du turion sur l'inégalité des tailles des frondes dominante et dominée qu'il produit sous l'action de la kinétine aux concentrations de 10^{-6} M (points) et 10^{-5} M (croix). En abscisses : largeur maximale du turion exprimée en divisions micrométriques (1 division = 0,06 mm). La masse d'un turion est étroitement liée à la largeur maximale de ce turion; par suite, cette dernière grandeur, aisément mesurable, peut être choisie pour traduire les variations de la masse des turions d'une population. En ordonnées sont portés les rapports des longueurs des frondes dominante et dominée.

3. *Action de la kinétine incorporée au milieu de culture pendant des durées variables.* — Il semblait intéressant de savoir si la présence de la kinétine était nécessaire pendant toute la durée de la culture ou s'il suffisait d'un traitement court pour induire la levée de l'inhibition de la fronde dominée. Pour cela, divers lots de turions ont été traités par la kinétine pendant 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 jours à partir de la mise en culture. Après 7 jours de culture, le pourcentage de turions germés présentant une levée de dominance est alors déterminé, les longueurs des frondes dominante et dominée sont mesurées et le rapport de leurs tailles calculé. Les résultats obtenus (*fig.* 2) montrent qu'un traitement par la kinétine à la concentration de 10^{-5} M durant le premier jour de culture est suffisant pour lever l'inhibition de la

croissance d'un pourcentage notable de frondes dominées (courbe 1). Le même traitement appliqué durant 2 jours provoque le maximum de levées d'inhibition des frondes dominées alors qu'à ce moment ni la fronde dominée ni la fronde dominante ne présentent de croissance visible. La kinétine agit donc sur les corrélations de croissance entre les frondes

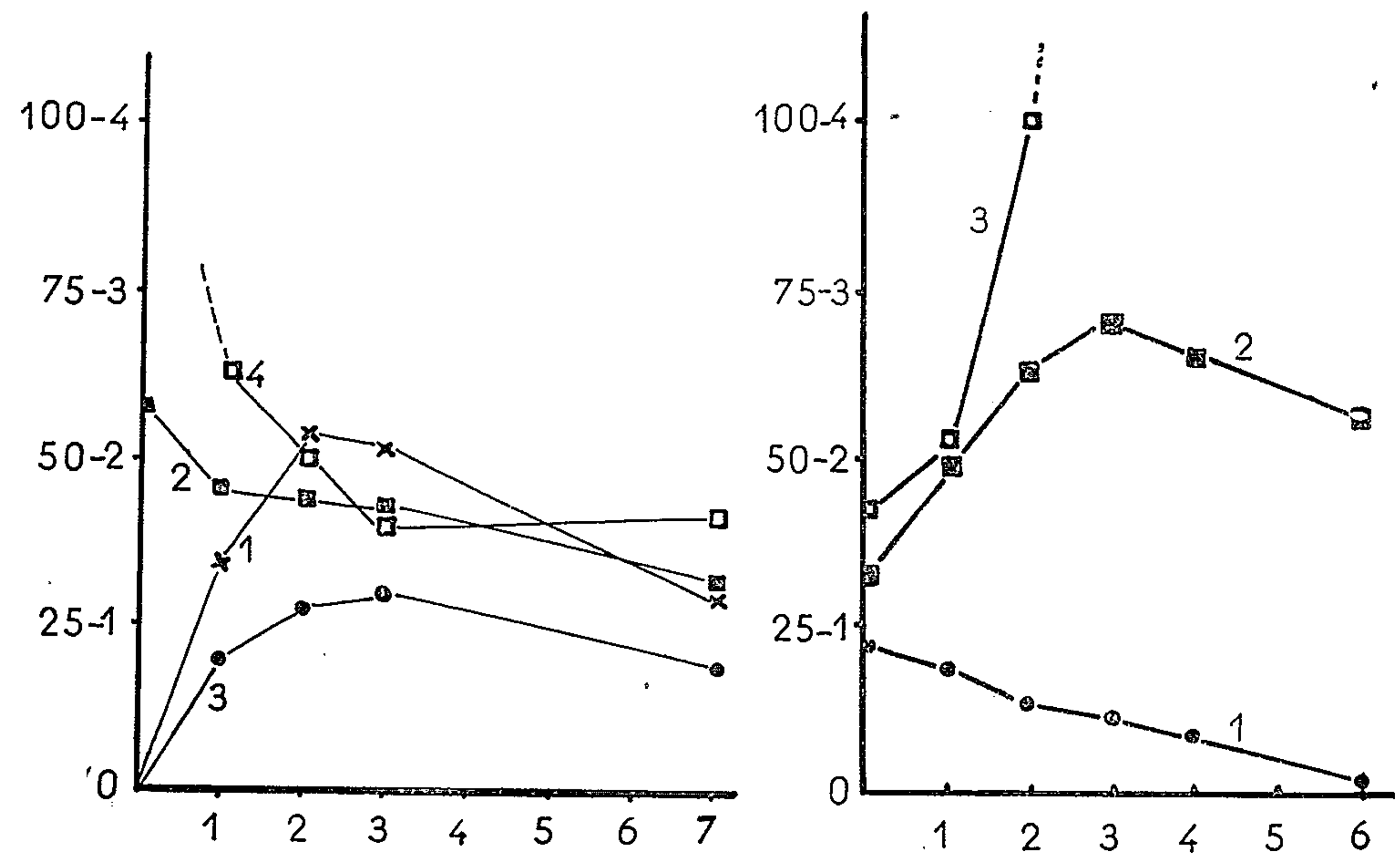


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Action de la kinétine incorporée au milieu de culture pendant des durées variables à partir du début de la germination. En abscisses : nombre de jours de traitement par la kinétine. Courbe 1 : variations du pourcentage de levées de dominance (échelle de 0 à 100 de l'axe des ordonnées). Courbe 2 : variations de la longueur de la fronde dominante exprimée en divisions micrométriques (échelle de 0 à 100 de l'axe des ordonnées). Courbe 3 : variations de la longueur de la fronde dominée exprimée en divisions micrométriques (échelle de 0 à 100 de l'axe des ordonnées). Courbe 4 : variations du rapport des longueurs de la fronde dominante et de la fronde dominée (échelle de 0 à 4 de l'axe des ordonnées).

Fig. 3. — Action de la kinétine incorporée au milieu de culture après un certain temps de germination. En abscisses : nombre de jours de germination précédant le traitement par la kinétine à la concentration de 10^{-5} M. Courbe 1 : variations de la longueur de la fronde dominée exprimée en divisions micrométriques (échelle de 0 à 100 de l'axe des ordonnées). Courbe 2 : variations de la longueur de la fronde dominante exprimée en divisions micrométriques (échelle de 0 à 100 de l'axe des ordonnées). Courbe 3 : variations du rapport des longueurs de la fronde dominante et de la fronde dominée (échelle de 0 à 4 de l'axe des ordonnées).

filles du turion dès les tout premiers stades de la germination de ce dernier. La stimulation de croissance de la fronde dominée s'accompagne d'une réduction de la croissance de la fronde dominante (courbes 2 et 3). La concentration de kinétine nécessaire à la levée de dominance est par contre légèrement inhibitrice de la croissance des frondes, ce qui explique les résultats obtenus à la suite d'un traitement prolongé.

Inversement, si la kinétine est ajoutée au milieu de culture après 2 jours de germination (*fig.* 3) alors qu'aucune des deux frondes filles ne présente de croissance visible, la taille des frondes dominées obtenues est inférieure à celle des frondes formées par les turions témoins traités par la kinétine dès le début de la mise en culture (courbe 1); par contre, la croissance de la fronde dominante est nettement stimulée (courbe 2). Ceci se traduit par une augmentation du rapport des tailles donc par une accentuation de la dominance (courbe 3). L'ensemble des résultats montre que plus la durée de germination dans un milieu dépourvu de kinétine est grande, plus l'efficacité d'un traitement ultérieur par la kinétine est faible. Autrement dit, l'inégalité accentuée des deux frondes avec dominance de l'une d'entre elles sur sa fronde sœur est « fixée » dès les tout premiers stades de la germination du turion.

Conclusions. — Les résultats obtenus lors de l'étude de la morphogenèse des frondes de *Lemna trisulca* sont confirmés par ceux qui viennent d'être exposés à propos des turions de *Spirodela polyrrhiza.* Dans les deux cas, la kinétine exerce une puissante action régulatrice sur le mode de développement des frondes en permettant la croissance de la fronde dominée ce qui s'accompagne d'une réduction de la croissance de la fronde dominante. Cette étude a de plus fourni des résultats nouveaux en montrant d'une part que l'action de la kinétine est étroitement liée à la masse du turion et d'autre part, que cette action est localisée aux premiers stades de la germination du turion alors que la dominance de l'une des frondes sur sa fronde sœur n'est pas encore « fixée ».

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) M. Czopek, *Acta Biol. Cracoviensia Ser. Bot.*, 2, 1959, p. 75.
(2) J. Guern, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 894.
(3) J. Guern, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2686.
(4) A. Henssen, *Flora*, 141, 1954, p. 523.
(5) D. L. Jacobs, *Écol. Monog.*, 17, 1947, p. 437.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

ENTOMOLOGIE. — *L'influence de la nutrition sur la résistance de* Phlœosinus armatus *Reit.* (*Coléoptère* Scolytidæ) *aux basses températures.* Note (*) de M. **Constantin Chararas**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Une mission de recherches en Grèce m'a permis d'étudier sur le terrain, puis au Laboratoire, la biologie de *Phlœosinus armatus* Reit., Insecte très rare et très mal connu car il reste extrêmement localisé (Syrie, Grèce, Turquie) et s'attaque spécifiquement aux *Cupressinæ* (1).

Il s'agit d'une espèce typiquement secondaire qui vit aux dépens d'arbres en voie de déséquilibre physiologique et dont l'attaque peut se présenter sous deux formes bien distinctes :

— d'une part, les insectes s'installent sur des sujets affaiblis, croissant dans des régions arides où la très forte déperdition d'eau provoque une élévation anormale de la pression osmotique, et la fanaison des aiguilles;

— d'autre part, les insectes effectuent leurs morsures de nutrition sur des tiges, exactement comme *Blastophagus piniperda* L., et dans ce cas, ils se comportent en parasites primaires, car ils peuvent s'attaquer à des arbres tout à fait sains. Ces morsures sont surtout pratiquées en automne, avant l'hibernation, sur des tiges riches en glucides; cette particularité m'a conduit à préciser l'influence de la nutrition sur la résistance de *Phlœosinus armatus* Reit. aux basses températures.

Voici les conclusions qui se dégagent de cette étude :

1. Les insectes directement exposés au froid peuvent supporter une température de —8°C avec une mortalité de 21 % après une nutrition de 15 jours sur des tiges, alors que la mortalité atteint 49 % pour les insectes ayant réalisé une nutrition de même durée sur l'écorce de sujets secs. Enfin, si les insectes pratiquent leurs morsures sur des arbres morts imprégnés d'humidité, la mortalité s'élève à 67 % pour une température de —10°C.

2. Au contraire, une alimentation sur des branches de *Cupressus* enrichies expérimentalement de glucose, d'arabinose et de xylose (indice de réfraction 1358 avec 16,5 % de matières sèches) permet aux insectes de résister à une température de —8°C pendant 25 jours avec un taux de mortalité extrêmement bas (9 %).

3. Il n'est malheureusement pas possible de faire état de la pression osmotique du sang des insectes car la méthode microcryoscopique n'est pas assez sûre; à défaut, l'analyse de l'indice de réfraction du sang au stade d'hibernation fait apparaître des valeurs nettement plus élevées

après une nutrition complète, avec respectivement 1354 (soit 14,5 % de matière sèches) chez les insectes s'étant alimentés de tiges, contre 1349 (c'est-à-dire 11 % de matières sèches) chez les insectes nourris de l'écorce d'arbres physiologiquement déficients.

4. Lorsque la teneur en eau des insectes diminue, la capacité de résistance au froid durant l'hiver augmente. Toutefois, l'insecte ne peut supporter une chute trop forte de sa teneur en eau et les expériences effectuées avec le chlorure de calcium permettent de préciser que l'insecte meurt si son organisme perd plus de 18 % d'eau. A ce sujet, il est intéressant de signaler que les larves ont une teneur en eau supérieure à celle des adultes néonates, qui ont eux-mêmes une teneur plus élevée que les adultes féconds.

5. La teneur en graisses joue également un rôle important pour la détermination du seuil léthal. Après une forte nutrition pré-hivernale, les insectes dont le taux de lipides est élevé (12,8 à 14,2 %) résistent pendant 4 jours à des températures de l'ordre de —12 à 14°C; au contraire, les insectes riches en eau, mais relativement pauvres en graisses avec seulement 8,9 % meurent au bout de 4 jours à —7°C. Enfin, chez les insectes restés à jeun pendant 8 jours avant l'hibernation, la résistance aux basses températures apparaît extrêmement faible avec une mortalité de 86 % en 8 jours à —6°C.

La teneur en lipides augmente sensiblement au stade d'adulte fécond; après une nutrition active, elle peut atteindre 28 % et à ce stade, les insectes offrent le maximum de résistance au froid.

6. La résistance aux basses températures est plus forte en hiver, où elle peut aller expérimentalement jusqu'à —14°C pour diminuer très nettement au printemps puisqu'à cette époque on observe une mortalité de 82 % en 4 jours à —11°C.

Le même phénomène a d'ailleurs été signalé chez une larve de Lépidoptère, *Cossus cossus* qui résiste à —20°C en hiver et meurt à —17°C au printemps (Gueylard et Portier, 1926).

7. Une baisse thermique lente et par paliers progressifs est toujours mieux supportée qu'une chute brutale; c'est ainsi, par exemple, que les insectes meurent à la température de —3°C lorsqu'on les fait passer directement de + 36 à —3°C; par contre, des insectes ayant séjourné successivement deux jours à + 2°C, deux jours à 0°C et deux jours à —2°C ont vécu de 28 à 34 jours à une température de —8°C.

Enfin, les alternatives de gel et de réchauffement sont, en règle générale, fatales à bref délai.

L'ensemble de ces constatations suffit à expliquer que *Phlœosinus armatus* Reit. soit un insecte typique du Proche-Orient, et plus exactement des régions chaudes du Proche-Orient, où les hivers sont relativement

doux. En raison des particularités de sa nutrition, son acclimatation dans les zones plus froides est plus difficile (exception faite pour le bassin méditerranéen) et ses exigences en font une espèce extrêmement localisée.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) C'est en septembre 1961 que j'ai découvert, en Thessalie et en Macédoine, cette espèce jusqu'alors inconnue en Grèce.

(Laboratoire de Zoologie, Institut National agronomique)
16, rue Claude-Bernard, Paris, 5e.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action de la ribonucléase sur le développement précoce de l'embryon de Poulet.* Note (*) de M. **René Lanot**, présentée par M. Étienne Wolff.

200 embryons ont reçu dans la cavité sous-germinale 0,04 mg de RNase en solution dans le liquide de Tyrode. L'enzyme agit spécifiquement sur la segmentation des somites, sur la différenciation de l'amnios et sur le bourgeon caudal. Elle augmente la fréquence des anomalies précoces obtenues par injection de liquide de Tyrode. Ses effets sont d'autant plus marqués que les embryons traités sont plus jeunes.

L'action de la ribonucléase sur le développement précoce des Vertébrés n'a été étudiée que chez les Amphibiens [(1), (2)]. Les résultats des observations de G. Banfo (3), portant sur les stades tardifs de l'embryon de Poulet, laissaient espérer un effet sur les stades initiaux de l'ontogenèse chez cette espèce. C'est à une telle étude qu'est consacrée la présente Note. Cependant le but initial de ce travail était simplement de vérifier si la ribonucléase agit sur la différenciation des somites (4). Ce problème a donc fait l'objet d'une attention particulière.

Méthode. — Les embryons sont traités *in ovo*, du stade ligne primitive définitive au stade 25 somites. Le stade de l'embryon est déterminé dans tous les cas avec précision. Tous les embryons traités ont reçu 0,04 mg d'enzyme dans la cavité sous-germinale, soit 2/100 de millilitre d'une solution à 1/500 dans le liquide de Tyrode. Les embryons ont été examinés à la loupe binoculaire 24 h après l'injection. Ils ont été fixés lorsque leur survie paraissait compromise. Les témoins se répartissent en deux catégories, les uns reçoivent, dans les mêmes conditions que les embryons traités par l'enzyme, 2/100 de millilitre de Tyrode, les autres sont soumis aux mêmes opérations sauf à l'injection de Tyrode.

Résultats. — L'action létale de l'enzyme se manifeste surtout au cours des premières 24 h chez les embryons traités très précocement. On trouve, en effet, un jour après l'injection : 80 % de morts chez les embryons traités avant le stade 5 somites, 50 % pour ceux traités entre 6 et 10 somites, 3 % pour ceux qui le sont entre 11 et 15 somites. Les témoins correspondants ont, pour la même période, environ 4 % de morts. La moitié des embryons restants meurent 2 à 6 jours après l'injection, aussi bien chez les traités que chez les témoins. Les embryons qui meurent 4 à 6 jours après l'injection présentent des érythèmes et des hémorragies comme les embryons, plus âgés, irradiés totalement aux rayons X (5).

L'injection de liquide de Tyrode, de même que le simple examen des embryons 24 h avant la fixation, provoquent des anomalies du dévelop-

pement lorsque ces interventions ont lieu avant le stade 15 somites. Dans les lots témoins on observe deux types d'anomalies :

1° Assez généralement, une réduction de taille des diverses ébauches. Les formations neurales, l'aire vasculaire, le cœur, le bourgeon caudal, l'amnios et les somites ont ainsi leur développement freiné. Cet effet diminue à mesure qu'on s'adresse à des embryons plus âgés. Il ne s'observe pratiquement plus dans les œufs ouverts à 48 h d'incubation.

2° Quelques anomalies susceptibles, pour une part, de se transformer en monstruosités, telles que l'omphalocéphalie, l'acléiencéphalie, le *spina bifida*. En ce qui concerne les deux dernières malformations, il faut remarquer que le tube neural peut rester anormalement ouvert, pendant quelques heures, sans que cette anomalie soit définitive.

Ces deux catégories d'anomalies existent aussi parmi les embryons traités à la ribonucléase, mais avec une fréquence plus élevée. Ainsi trouve-t-on des réductions de l'amnios chez 53 % des embryons traités entre 1 et 5 somites, et seulement 18 % chez les témoins correspondants. Pour la réduction de taille des somites, les proportions s'élèvent à 92 et 37 % respectivement. (Ces pourcentages diminuent quelle que soit l'ébauche envisagée, à mesure qu'on s'adresse à des embryons plus âgés.) D'autre part, l'injection d'enzyme provoque aussi des altérations particulières de la morphogenèse. Elles intéressent l'amnios, le bourgeon caudal et les somites.

Le développement du capuchon amniotique antérieur est retardé lorsque les embryons sont traités avant le stade 10 somites. Ce retard est particulièrement net chez ceux qui le sont avant le stade 5 somites : au 4e jour d'incubation l'amnios ne recouvre qu'exceptionnellement l'ébauche oculaire. Chez les embryons traités plus tard l'amnios antérieur peut rattraper son retard et même compenser une déficience éventuelle du repli amniotique postérieur. Les injections de Tyrode peuvent retarder de quelques heures le développement du capuchon amniotique antérieur, mais elles n'ont aucun effet sur l'amnios postérieur.

Chez les embryons traités avant le stade 5 somites, il apparaît en arrière du sinus rhomboïdal, au niveau présomptif du bourgeon caudal, un massif cellulaire dense, dont la surface égale quelquefois celle de la région céphalique. Très généralement les embryons qui possèdent cette formation ont un tronc de longueur réduite, de sorte que ce renflement pourrait être constitué par le matériel mésodermique, invaginé par la ligne primitive, qui serait resté sur place sans s'incorporer aux structures différenciées de l'embryon.

La ribonucléase agit enfin sur le taux de segmentation des somites et sur leur morphogenèse. Le tableau joint montre que l'écart est net entre les témoins et les embryons traités ($17 \pm 0{,}8$ contre $9 \pm 1{,}2$ paires de somites) lorsque l'injection est pratiquée avant la formation complète

des replis neuraux. Le test de Student indique que cet écart est encore significatif ($t = 2,6$) lorsque le traitement a lieu entre 5 et 11 somites (stades 8+ à 9). Chez les embryons plus âgés, l'enzyme cesse d'agir sur le taux de segmentation. Dans des proportions variables selon le stade du traitement (80 % des cas si le traitement a lieu avant la formation du premier somite, 10 % s'il a lieu entre les stades 15 et 20 somites) les derniers somites différenciés sont de taille très réduite, bien plus que chez les témoins, parfois ils sont placés de façon irrégulière.

Comparaison du taux de segmentation des somites chez les embryons traités à la ribonucléase et chez les embryons traités au liquide de Tyrode. Stades selon Hamburger et Hamilton.

Stades.	Traitement.	Nombre d'embryons.	Nombre de somites formés après 24 h.	Erreur standard des écarts à la moyenne.	Test d'homogénéité de Student.
4 à 6−	RNA-ase	16	9 ± 1,2	1,56	$t = 5,12$
	Tyrode	16	17 ± 0,8		
6 à 8	RNA-ase	30	14,4 ± 1,17	1,63	$t = 3,49$
	Tyrode	17	20,1 ± 0,56		
8+ à 9	RNA-ase	21	18,5 ± 0,94	1,19	$t = 2,6$
	Tyrode	21	21,7 ± 0,74		

Discussion. — La sensibilité des embryons est de courte durée, et si les embryons traités après 24 h d'incubation meurent le jour suivant, les trois quarts de ceux qui sont traités à 48 h survivent plus de 10 jours. La plupart des malformations obtenues sont liées à un retard de la croissance des ébauches. Si celles-ci sont parfois de forme irrégulière, elles se différencient dans tous les cas; donc les inductions continuent de s'exercer. L'inhibition de croissance s'explique par l'effet cytostatique de la ribonucléase ([6]). (Par rapport aux témoins, les différences n'apparaissent avec netteté que pour les doses fortement toxiques; c'est ce qui, en dépit de la mortalité élevée, justifie le choix de la dose.) Cependant les irrégularités de la segmentation des somites et l'effet qui s'exerce sur le bourgeon caudal demandent une autre explication. En effet, Spratt ([7]) a montré que les somites peuvent se former de façon symétrique à partir de matériel mésodermique très réduit. La segmentation du mésoderme paraxial et surtout la gastrulation procèdent de mouvements cellulaires. Comme la motilité des cellules paraît liée à leur teneur en RNA [([8]), ([9])], on peut avancer l'hypothèse que la ribonucléase perturbe ces mouvements.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

([1]) L. Ledoux, J. Leclerc et J. Brachet, *Exp. Cell. Res.*, 9, 1955, p. 338-347.
([2]) J. Brachet, *Acta Emb. et Morph. Exp.*, 2, 1959, p. 107-117.
([3]) G. Banfo, *Riv. Anat. patol. Oncol.*, 18, 1960, p. 498-523.

(4) R. LANOT, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 1049-1051.
(5) J. P. DENÈFLE, *C. R. Assoc. Anat.*, 117, 1963, p. 523-532.
(6) M. CHÈVREMONT, S. CHÈVREMONT-COMHAIRE, *C. R. Assoc. Anat.*, 89, 1956, p. 395-398.
(7) N. T. SPRATT, *J. Exp. Zool.*, 135, 1957, p. 319-353.
(8) A. DALCQ, J. PASTEELS et J. FAUTREZ, *Bull. Acad. Roy. Belg. Classe Sc.*, 5e série, 35, 1949, p. 945-948.
(9) J. BRACHET, E. BALTUS, A. FICQ, Y. SKREB et Y. THOMAS, *Arch. intern. Physiol. Biochim.*, 63, 1955, p. 253-254.

(Laboratoire de Zoologie et d'Embryologie expérimentale, Faculté des Sciences, Strasbourg.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Évolution d'une ébauche épithéliale au contact d'une surface ayant porté un mésenchyme inducteur.* Note (*) de Mme **Léa Marin** et M. **Michel Sigot**, présentée par M. Étienne Wolff.

Lorsqu'une ébauche épithéliale de proventricule d'embryon de Poulet est cultivée *in vitro* au contact d'une surface ayant porté au préalable un mésenchyme inducteur de proventricule ou de gésier, elle tend à évoluer comme si elle était au contact du mésenchyme lui-même.

On sait [(1), (2), (3)] que des cellules vivantes séjournant *in vitro* au contact d'un support solide laissent, lorsqu'on les détache, un matériel organique. Si le tissu cultivé est inducteur, le matériel laissé sur la lamelle l'est-il également ?

Pour répondre à cette question, nous nous sommes adressés à l'ébauche de l'estomac glandulaire de l'embryon de Poulet (proventricule). Comme l'a montré l'un de nous (4), la différenciation du tube épithélial proventriculaire se trouve sous la dépendance du manchon mésenchymateux qui l'entoure; si l'ébauche épithéliale, débarrassée de son mésenchyme, est cultivée en association avec du mésenchyme de gésier, ou seule, elle prend l'aspect caractéristique de l'épithélium normal de gésier; si cette ébauche dénudée est réassociée *in vitro* à du mésenchyme proventriculaire, l'ensemble évolue comme une ébauche de proventricule normale. Du point de vue histologique, l'épithélium de type gésier est épais, riche en glycogène, et sécrète un mucus abondant. L'épithélium de type proventricule est plus mince, forme des invaginations dans le mésenchyme qui l'entoure, contient peu de glycogène, et produit peu de mucus (5).

Dans le travail que nous rapportons ici, nous avons donc essayé de recueillir sur un support solide du matériel produit par un mésenchyme inducteur, et de le mettre au contact d'ébauches épithéliales de proventricule. Les cultures comportent plusieurs étapes :

1. *Préparation de « lamelles inductrices ».* — Des fragments de mésenchyme de proventricule et de gésier sont prélevés sur des embryons de 5 jours et explantés sur le milieu de Wolff et Haffen modifié [(6), (7)]. Chaque fragment est recouvert d'une lamelle de « plexiglas », puis mis en incubation à 38°. En quelques jours, les fragments de mésenchyme s'étalent et forment une nappe cellulaire étendue. Après une semaine de culture, les lamelles sont prélevées, soigneusement débarrassées du mésenchyme qui y adhère, rincées dans la solution de Tyrode, puis réutilisées pour l'expérimentation proprement dite.

2. *Contact entre le matériel inducteur et l'ébauche de proventricule.* — Les ébauches de proventricule sont prélevées comme précédemment sur des embryons de 5 jours. Elles sont ensuite débarrassées par digestion à la trypsine du mésenchyme qui les entoure (4). Les tubes épithéliaux

dénudés sont répartis à la surface des milieux de culture; ils sont divisés en trois lots :

— les explants du premier lot sont recouverts de lamelles ayant porté du mésenchyme de proventricule (lot P);

— les explants du deuxième lot reçoivent des lamelles ayant porté du mésenchyme de gésier (lot G);

— les explants du troisième lot sont recouverts de lamelles n'ayant porté aucune culture (lot T).

Tous les explants sont alors incubés à 38° pendant 5 à 6 jours. Au cours de cette période, les tubes épithéliaux qui se trouvent au contact de lamelles ayant porté du mésenchyme de gésier ou de proventricule adhèrent au support et s'étalent à sa surface. Sur les lamelles vierges, au contraire, l'étalement est réduit ou même nul, et les explants n'adhèrent que faiblement.

3. *Culture organotypique des ébauches induites.* — Tous les explants sont prélevés, détachés des lamelles, et remis en culture pendant 24 h sans être recouverts. Les nappes cellulaires qui s'étaient formées se rétractent, les explants régularisent leurs contours, et prennent l'aspect d'explants organotypiques normaux.

Ils sont alors fixés et inclus; les coupes sont colorées selon la technique de Hotchkiss-Mac Manus.

Résultats. — Les coupes sont examinées selon les critères suivants :

— Morphologie de l'épithélium (position et aspect des noyaux, épaisseur) : les coupes sont ainsi classées en trois types : proventricule (pro), gésier (ges) et intermédiaire (int);

— Teneur en glycogène : les coupes sont classées en trois catégories :

o à ±, pas ou très peu de glycogène;

+, présence nette de glycogène;

++, très forte accumulation de glycogène.

— Sécrétion de mucus : les coupes sont également classées en trois catégories, définies comme ci-dessus.

Les résultats sont rapportés dans le tableau suivant :

	Aspect de l'épithélium				Teneur en glycogène.				Présence de mucus.			
	n. exp.	pro.	int.	ges.	n. exp.	0 à ±.	+.	++.	n. exp.	0 à ±.	+.	++.
P...	14	5	7	2	12	4	7	1	12	10	2	0
G...	14	1	3	10	12	1	6	5	12	6	1	5
T...	10	1	1	8	9	2	2	5	9	3	3	3

On peut les comparer aux résultats que l'un de nous [8] avait obtenus en associant *in vitro* l'ébauche épithéliale de proventricule avec le mésenchyme de proventricule (P) ou de gésier (G) lui-même :

		Aspect épithélium.			Glycogène.			Mucus		
	n. exp.	pro.	int.	ges.	0 à ±.	+.	++.	0 à ±.	+.	++.
P......	12	12	0	0	12	0	0	12	0	0
G......	12	0	2	10	0	7	5	2	3	7

Ces tableaux montrent que l'épithélium indifférencié de proventricule, cultivé au contact de lamelles ayant porté un mésenchyme inducteur, tend à évoluer comme s'il était au contact du mésenchyme lui-même : lorsque les lamelles ont porté du mésenchyme de proventricule, l'épithélium ne s'épaissit pas ou peu, n'accumule pas de glycogène, et sécrète peu de mucus; lorsque les lamelles ont porté du mésenchyme de gésier ou aucun mésenchyme, l'épithélium est souvent très épais, il accumule davantage de glycogène et produit plus de mucus que dans le cas précédent.

Le tissu inducteur, cultivé au contact d'un support solide, a donc laissé sur celui-ci une substance capable d'agir, au moins partiellement, sur l'épithélium compétent.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) M. D. Rosenberg, *Biophys. J.*, 1, 1960, p. 137-159.
(2) L. Weiss, *Exp. Cell Res.*, 25, 1961, p. 504-517.
(3) L. Marin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 171.
(4) M. Sigot, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2439.
(5) M. Sigot, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4970.
(6) Ét. Wolff et K. Haffen, *Texas Report Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.
(7) M. Sigot, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1210-1212.
(8) M. Sigot, résultats non publiés.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du Centre National de la Recherche Scientifique.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Autodifférenciation en cartilage du mésenchyme otique chez l'embryon de Poulet.* Note (*) de M. **Jean A. A. Benoit**, présentée par M. Étienne Wolff.

Le mésenchyme otique latéral cochléaire peut s'autodifférencier en cartilage à 5 jours ou même probablement à 4,5 jours. Le mésenchyme antérieur canaliculaire est capable de s'autodifférencier en cartilage à 5,5 jours. Ces résultats montrent que la fin de la période inductrice n'est pas la même pour tous les territoires mésenchymateux de l'oreille.

Pour pouvoir étudier la capacité de différenciation autonome du mésenchyme otique, il suffit d'arrêter à un certain moment l'action de l'inducteur épithélial (Benoit, 1960) [1], soit en détruisant ce dernier, soit en explantant isolément le mésenchyme en culture *in vitro*. Nous avons utilisé successivement ces deux méthodes :

1. *Destruction de l'oreille embryonnaire à des stades variables.* — Nous avons choisi la technique de la diathermo-coagulation qui permet d'obtenir rapidement des lésions localisées chez des embryons de 2, 3, 4 ou 5 jours. L'électrode active est une fine aiguille appliquée directement sur l'ébauche otique. Les embryons ont poursuivi leur évolution jusqu'à l'âge de 9 jours.

Voici le bilan de notre expérimentation sous forme de tableau :

Age (jours).	Nombre d'expériences.	Survivants.	Destruction de l'oreille.
2	12	6	5
3	47	29	9
4	47	27	15
5	25	11	4
Totaux	131	73	33

Les résultats concernant les embryons opérés à 2, 3 ou 4 jours sont semblables. L'effet thermique a détruit l'oreille : le mésenchyme qui a pris sa place est resté indifférent.

L'opération pratiquée à 5 jours a des suites différentes des précédentes. D'abord la disparition de l'oreille laisse une vaste lacune recouverte par le tégument. D'autre part, nous avons noté l'existence de cartilage de nature otique appartenant à la région latérale moyenne de la capsule à la limite de sa partie cochléaire. Malgré la disparition de l'inducteur épithélial, le mésenchyme de ce territoire bien défini a été capable de s'autodifférencier : il avait donc atteint à 5 jours, le stade de la détermination.

Nous verrons que cette conclusion ne s'applique pas à la région mésenchymateuse otique antérieure.

2. *Autodifférenciation en culture* in vitro *d'explants mésenchymateux otiques antérieurs prélevés à des stades variables.* — Le mésenchyme otique a été excisé entre le ganglion de Gasser et l'ébauche épithéliale de l'oreille,

chez des embryons de 3,5, 4,5 ou 5,5 jours. Ce mésenchyme otique antérieur a été cultivé selon la méthode de Wolff et Haffen (1951) [3], pendant une semaine. Nous avons relevé le nombre d'explants restés à l'état de mésenchyme ou différenciés, soit en précartilage, soit en cartilage. Le tableau ci-dessous rassemble nos observations.

Structure.	Mésenchyme.	Précartilage.	Cartilage.	Totaux.
Nombre d'explants :				
5,5 jours.............	–	9	10	19
4,5 jours.............	–	15	–	15
3,5 jours.............	4	9 (peu évolués)	–	13

Les conclusions de ces expériences apparaissent clairement. Le mésenchyme otique antérieur prélevé à 5,5 jours est seul capable de s'autodifférencier en cartilage. Le mésenchyme âgé de 4,5 ou 3,5 jours évolue au mieux jusqu'au stade de précartilage. Par conséquent, c'est à 5,5 jours que le mésenchyme otique antérieur est déterminé. Précisons que ce mésenchyme appartient au territoire canaliculaire de l'oreille.

Nous trouvons donc une différence entre le mésenchyme otique latéral moyen appartenant à la région cochléaire de l'oreille (1re série) et le mésenchyme otique antérieur situé dans le territoire canaliculaire (2e série). Le premier est induit à 5 jours, et même très probablement à 4,5 jours. Le second est induit à 5,5 jours.

Il n'y a pas de synchronisme dans la détermination des divers territoires mésenchymateux de la capsule otique. Il en est de même d'ailleurs de l'apparition du cartilage, en avance de 24 h dans la région cochléaire par rapport à la région canaliculaire (Romanoff, 1960) [4].

En 1934, de Beer et Barrington [2] avaient observé le décalage de la chondrogenèse des mêmes territoires de l'oreille chez l'embryon de Canard.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

[1] J. A. A. Benoit, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 12e série, 2, 1960, p. 323-385.

[2] G. R. de Beer et E. J. W. Barrington, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, série B, 223, 1934, p. 411-468.

[3] Ét. Wolff et K. Haffen, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 439.

[4] A. L. Romanoff, *The avian embryo*, 1960 (New-York).

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Interprétation neuro- et psycho-physiologique de l'état des victimes de certaines Guêpes paralysantes* (Liris nigra *V. d. L.* = Notogonia pompiliformis *Pz.*) (*Contribution à l'étude des facteurs motivationnels et activateurs chez l'Insecte*). Note (*) de M. **André Steiner**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

1. *Introduction.* — L'analyse détaillée du comportement prédateur de *Liris nigra*, faite ailleurs ([1]), révèle que les victimes de cette Guêpe (ici des Grillons domestiques) reçoivent typiquement, dans des conditions normales, *quatre piqûres* précises et localisées, intéressant respectivement les *trois ganglions thoraciques et le ganglion sous-œsophagien* de la chaîne nerveuse ventrale.

2. *État moyen des proies, après l'exécution normalisée des piqûres.* — D'abord, et durant quelques minutes, le Grillon est cloué sur place, frappé d'immobilité totale (à part quelques mouvements éventuels des antennes et de l'abdomen); les pattes cessent aussi de soutenir le corps, qui repose passivement sur le sol. Mais ensuite intervient une récupération, d'abord rapide (quelques minutes), puis plus lente (heures ou jours) des possibilités motrices, dans les domaines tonique et phasique d'une part, élémentaires et organisés d'autre part. Dans la règle, cette *récupération* n'est que *partielle et temporaire :* elle est suivie à plus ou moins brève échéance (1-2 semaines environ) d'une nouvelle aggravation conduisant, par degrés d'inertie croissants, jusqu'à la mort de la victime. Durant la phase de récupération, le Grillon se tient à nouveau normalement sur les pattes; par contre, il ne manifeste une certaine activité, consistant en déplacements, sauts, mouvements masticateurs, etc. essentiellement que dans la mesure où elle est *provoquée* par une intervention extérieure adéquate. Abandonné à lui-même, le Grillon ne montre en effet typiquement qu'une *activité spontanée extrêmement réduite.* C'est donc essentiellement l'initiative, la mise en marche des réactions comportementales et instinctives, plutôt que ces dernières elles-mêmes, qui semblent les plus touchées et les moins sujettes à récupération.

3. *Résultats expérimentaux obtenus.* — Chacune des quatre piqûres a pu être éliminée tour à tour, ou isolée expérimentalement. L'analyse différentielle des effets produits nous a conduit aux résultats suivants :

a. A la précision spatio-temporelle relative des piqûres se superpose également une précision spatio-temporelle des effets produits sur le Grillon.

b. Chacune des quatre piqûres produit des effets suppressifs (complets ou partiels) essentiellement circonscrits au niveau fonctionnel du ganglion concerné : dans le *domaine de la motricité* d'une part (motricité d'une paire de pattes pour chacun des trois ganglions thoraciques, des pièces buccales pour le ganglion sous-œsophagien) dans le *domaine de la sponta-*

néité des réactions et des comportements d'autre part, en ce qui concerne la piqûre intéressant le ganglion sous-œsophagien (l'exécution isolée de cette seule piqûre suffit à abolir ou diminuer fortement cette spontanéité, bien que la motricité des pattes soit pratiquement intacte).

c. L'intensité du déficit (de la motricité et de la spontanéité) semble varier plus ou moins proportionnellement au degré d'excitation de la Guêpe, durant l'exécution des piqûres.

4. *Discussion, interprétation neuro- et psycho-physiologique des résultats expérimentaux.* — Le point *a* semble indiquer un *faible pouvoir de diffusion du venin de* Liris (effet immédiat essentiellement localisé). Le point *b* met en relief l'importance de la localisation nerveuse de la piqûre, en tant que productrice d'effets différentiels précis. Ces derniers sont en accord avec les fonctions connues des différents ganglions, dans le groupe des Insectes Inférieurs (Orthoptéroïdes) auquel appartient le Grillon, lesquelles sont [2] : d'une part, *fonction essentiellement réflexe, motrice, coordinatrice et locomotrice*, au niveau des *ganglions thoraciques*; d'autre part, *fonction essentiellement activatrice globale* (mais aussi motricité des pièces buccales) au niveau du *ganglion sous-œsophagien;* ce dernier est considéré, en effet, comme un centre d'énergie, de vigilance, de niveau d'activité, présentant donc certaines analogies fonctionnelles avec les structures activatrices diffuses et réticulées des Mammifères, aux niveaux méso-diencéphalique et rhinencéphalique limbique, par exemple [3]. Les effets produits au niveau sous-œsophagien et qui consistent en une perte ou une diminution de la spontanéité du comportement, semblent donc pouvoir être interprétés du point de vue psychophysiologique comme un *trouble de la motivation instinctive*, un *trouble de l'incitation à l'action, de la mise en route de celle-ci, de sa dynamogénisation*, avec abaissement massif du niveau général d'activité (incompatible avec la mise en marche des réactions comportementales spontanées ou instinctives) (une étude électrophysiologique et pharmacodynamique de ce processus est en cours).

Cet état ne serait pas sans analogie, pensons-nous, avec certaines *akinésies* et *adynamies* (aux sens de Hess et Kleist) observées chez les Mammifères porteurs de lésions de différentes formations activatrices (rhinencéphaliques, noyaux amygdaliens, formations réticulées diverses, syndrome préfrontal, etc.). Quant au point *c*, il semble suggérer que l'effet produit (intensité du déficit résiduel) pourrait être quantitativement réglé notamment par la *dose de venin injectée*, selon nos résultats expérimentaux (celle-ci croissant aussi avec l'excitation de la Guêpe).

En conclusion, nous attirons l'attention sur l'importance des phénomènes d'adynamie qui, chez les victimes des Guêpes prédatrices, peuvent accompagner et parfois même prendre le pas sur les phénomènes de paralysie, comme c'est notamment le cas chez le Grillon piqué par *Liris nigra*, et qui récupère partiellement ses facultés motrices, sans être toutefois en mesure de les utiliser spontanément.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(¹) A. Steiner, *Ann. Sc. nat. Zool.*, 12e série, 4, 1962, 126 pages.

(²) *Voir*, par exemple, W. von Buddenbrock, *Vergleichende Physiologie*. II. *Nervenphysiologie*, Birkhäuser, Basel, 1953, p. 192-197.

(³) Chez les Insectes supérieurs, le ganglion sous-œsophagien a d'ailleurs annexé, en plus, la coordination locomotrice (« céphalisation » des fonctions). Or souvent, ces Insectes ne reçoivent de leur prédateur spécifique qu'*une seule piqûre dans le cou* (ce qui produit en une seule piqûre la désorganisation locomotrice *et* l'adynamie, séparées spatialement chez le Grillon). S'agit-il d'une simple coïncidence ou d'une adaptation remarquable du comportement paralyseur à la neurophysiologie de la proie ?

(*Laboratoire de Psychophysiologie
de la Faculté des Sciences, Montpellier.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Les cellules à grosses granulations érythrosinophiles de l'adénohypophyse du Porc, en particulier au cours de la gestation et de l'allaitement.* Note (*) de M. **Claude Bugnon**, présentée par M. Robert Courrier.

Les modifications des cellules à grosses granulations érythrosinophiles chez le Porc, leur prolifération intense durant la gestation et leur forte activation avec dégranulation dès avant la mise bas et après les tétées, permettent de les considérer comme les « *cel ules de grossesse* » *ou cellules êta, probablement à l'origine de la prolactine.* Elles sont assez nombreuses chez les porcs mâles normaux et plus encore chez les porcs mâles castrés.

Outre des éléments bêta, delta et gamma il existe dans le cône basophile antéromédian des cellules toujours chromophobes chez des porcs fortement perturbés avant l'abattage. Plus fortement activées pendant la gestation et surtout pendant la lactation, elles pourraient correspondre à des éléments epsilon corticotropes.

Depuis longtemps « l'hypophyse de grossesse » a retenu l'attention des chercheurs [(1), (2), (3)]. A la suite des observations de Dawson (4), de nombreux travaux ont tenté de préciser chez plusieurs espèces de Mammifères la production de la prolactine par des cellules acidophiles particulières, érythrosinophiles avec la technique tétrachrome de Herlant [(5) à (11)]. Ce type de cellule a été d'abord assimilé à la cellule *epsilon* de Romeis par Lacour (12), ce que nombre d'auteurs ont admis et appliqué [(13) à (17)], puis assimilé par Herlant à la cellule *êta* « cellule de grossesse » de la femme, décrite par Romeis (18). Les cellules *epsilon* seraient corticotropes, érythrosinophiles mais à fines granulations peu nombreuses et souvent absentes lorsque ces cellules sont actives [(19), (20), (21)]. C'est ainsi que dès 1961, nous les avions décrites comme étant chromophobes chez des rats traités à la métopyrone (22). Elles ont été étudiées en microscopie électronique par Herlant [(23), (24)].

Matériel et techniques. — Nous avons examiné les hypophyses de 58 porcs : 11 porcs mâles (verrats de 6 mois à 2 ans ou plus), 12 porcs mâles castrés (6 depuis 2 mois, 6 depuis 6 mois, la castration ayant été réalisée à l'âge de 2 mois); 1 porc cryptorchide (bilatéralement) 9 porcs femelles (certaines âgées de 6 mois environ, d'autres beaucoup plus âgées); 14 porcs femelles à diverses périodes de la gestation (du 15e jour à la fin); 1 porc femelle juste avant la mise bas; 10 porcs femelles en lactation, sacrifiées plus ou moins longtemps après la dernière tétée. Après fixation au mélange de Bouin-Hollande sublimé, inclusion à la paraffine, les coupes de 3 à 5 μ ont été traitées par diverses techniques de cytologie préhypophysaire : de Cleveland-Wolfe (25); à l'aldéhyde fuchsine (26), après oxydation permanganato-sulfurique, et contre coloration au mélange de Halmi; avec les trois techniques préconisées par Herlant : PAS-orangé G (27); bleu alcian (à pH 0,2 et 3) après oxydation permanganato-sulfurique, suivi du PAS [avec ou sans orangé G] (28); tétrachrome de Herlant (28) avec les modifications suggérées par Racadot (29).

RÉSULTATS. — Les cellules à grosses granulations érythrosinophiles colorées en rouge vermillon avec le tétrachrome sont présentes dans toutes les hypophyses, et se différencient bien des cellules alpha dont les granulations plus petites sont colorées en jaune franc. Le bleu alcian ne les colore pas, ni l'aldéhyde fuchsine. Elles réagissent légèrement au PAS et prennent une teinte « ocre » ou « chamois » après PAS-orangé G, et se distinguent bien ainsi des *alpha* qui restent jaunes, comme chez le Chat et la Brebis ([30]). Elles réagissent moins au PAS que les cellules *gamma* qui sont « briques ».

1° CHEZ LES VERRATS, elles sont réparties dans les aires latérales acidophiles bien connues ([31]), mais plus nombreuses dans les régions centrales et ventrales de l'hypophyse. *Chez les castrés*, elles sont plus abondantes que les alpha, et souvent plus grosses.

2° CHEZ LES TRUIES, leur taille et leur abondance sont variables selon l'âge des animaux. *Chez les jeunes truies de* 6 *mois*, elles sont assez identiques à celles des Verrats, parfois plus grosses, plus actives. *Chez des femelles plus âgées*, elles sont groupées en cordons bosselés et forment souvent la paroi de kystes à contenu colloïde homogène PAS positif (très nombreux chez certaines truies).

a. Au cours de la gestation, du 15e jour à la fin, on assiste à un *véritable envahissement de toutes les régions du lobe antérieur par ce type de cellules*, seul le cône antéro-médian est relativement respecté et *l'architecture de l'adénohypophyse est profondément modifiée.* Il se forme des cordons cellulaires godronnés, *d'aspect tubulo-alvéolaire.* La disposition palissadique des cellules leur confère deux pôles, l'un vers le centre des pseudo-acini, l'autre à leur périphérie contenant le noyau, ou pôle vasculaire. Au 15e jour, entre les formations pseudo-acineuses, il existe des îlots de petites cellules jeunes, avec parfois quelques granulations érythrosinophiles, qui tendent à se disposer de la même manière. La prolifération se poursuit longtemps et provoque un accroissement important du volume de la glande. Au niveau du cône basophile antéromédian, il existe plusieurs types cellulaires qui seront décrits ailleurs, mais en particulier *des cordons antéro-latéraux superficiels de cellules chromophobes présentant des signes nets d'activation* (énormes noyaux à gros nucléoles, cytoplasme d'aspect feuilleté vacuolisé en périphérie). Elles occupent chez le Porc les mêmes régions que leurs homologues possibles chez le Chat [([19]), ([20])].

b. Peu de temps avant la mise bas l'aspect de l'hypophyse change complètement. Les cellules érythrosinophiles sont entièrement dégranulées et présentent des signes d'activation cytoplasmiques et nucléaires très importants. En même temps, les cellules chromophobes antéro-médianes sont devenues turgescentes, énormes, et les bêta sont partiellement dégranulées.

c. Au cours de la lactation selon la durée de survie depuis la dernière têtée, la charge granulaire des cellules érythrosinophiles est très variable.

Dans certaines hypophyses elles sont très granuleuses, dans d'autres presque complètement dégranulées avec seulement quelques granulations au niveau du pôle vasculaire. Elles restent toujours très hypertrophiées, très activées, de même que les cellules chromophobes antéro-latérales ventrales.

DISCUSSION. — Les diverses modifications des cellules à grosses granulations érythrosinophiles sont superposables à celles de cellules semblables chez la Brebis gestante ou en lactation [(9), (30)]. Il semble licite de les considérer comme équivalentes aux cellules êta ou « cellules de grossesse » de Romeis. Leur forte activation juste avant la mise bas et surtout pendant la lactation avec dégranulation plus intense après les tétées, permet d'en faire la source probable de la prolactine. La vidange avant la mise bas pose le problème des mécanismes hormonaux ou nerveux qui peuvent intervenir pour la provoquer, et du rôle de la prolactine qui est excrétée dans ces conditions. L'abondance de ces cellules chez les porcs mâles et surtout chez les castrés pose le problème de l'action de la prolactine chez les sujets mâles.

En ce qui concerne les cellules chromophobes antéro-latérales, on sait que l'hypophyse du Porc contient beaucoup d'ACTH et que la fonction corticotrope a été localisée dans le cône basophile antéro-médian (32) au niveau duquel elles se trouvent. D'autre part, si chez tous nos sujets ces cellules sont chromophobes, elles sont très activées, ce qui n'est pas surprenant chez des porcs toujours fortement secoués avant le sacrifice à l'abattoir. Elles sont encore plus hyperplasiées et plus activées chez les truies gestantes et surtout chez les truies en lactation, ce qui peut constituer un argument pour leur fonction corticotrope éventuelle car on sait que la surrénale subit au cours de la gestation et de la lactation une hypertrophie marquée et une activation [(33), (34), (35)].

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) J. ERDHEIM et E. STUMME, *Beitr. Path. Anat.*, 46, 1909, p. 1-132.
(2) L. DESCLIN et L. BROUHA, *Arch. Biol.*, 42, 1931, p. 167.
(3) M. WEIS, *Thèse Méd.*, G. Thomas, Nancy, 1934.
(4) A. B. DAWSON, *Amer. J. Anat.*, 79, 1946, p. 241-259.
(5) M. HERLANT et J. L. PASTEELS, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2625.
(6) M. HERLANT, A. COLONGE et R. COURRIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1770.
(7) J. L. PASTEELS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2140.
(8) J. L. PASTEELS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2664.
(9) J. RACADOT, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 729-732.
(10) J. L. PASTEELS, In *Cytologie de l'adénohypophyse*, édité par J. Benoît, Paris, Éditions du C. N. R. S., 1964 (sous presse).
(11) C. GIROD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4084.
(12) F. LACOUR, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 248-249.
(13) M. HERLANT, *Biol. Med.*, 51, 1962, p. 205-222.
(14) J. L. PASTEELS, *C. R. Ass. Anat.*, 113, 1962, p. 604-609.
(15) J. L. PASTEELS et M. HERLANT, *Z. Zellforsch.*, 56, 1962, p. 20-39.
(16) M. HERLANT et J. RACADOT, *Arch. Biol.*, 68, 1957, p. 217-248.

([17]) J. RACADOT, *Biol. Med.*, 51, 1962, p. 166-171.
([18]) B. ROMEIS, *Hypophyse.* In *Handbuch des mikroskopischen Anatomie des Menschen. Hrsg. von N. v. Möllendorff*, Bd. 6, 3. Teil, J. Springer, Berlin, 1940, 625 pages.
([19]) J. RACADOT et M. HERLANT, *Ann. Endocrinol.*, 21, 1960, p. 828-836.
([20]) J. RACADOT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1970.
([21]) C. GIROD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1600.
([22]) C. BUGNON, *Path. Biol.*, 9, 1961, p. 113-116.
([23]) M. HERLANT et J. KLASTERSKY, *C. R. Ass. Anat.* 48e *Réunion*, Toulouse, 1962.
([24]) M. HERLANT, In *Cytologie de l'adénohypophyse*, édité par J. Benoît, Paris, Éditions du C. N. R. S., 1964 (sous presse).
([25]) R. CLEVELAND et Z. M. WOLFE, *Anat. Rec.*, 51, 1932, p. 409-413.
([26]) M. GABE, *Bull. Micr. Appl.*, 3, 1953, p. 153-162.
([27]) M. HERLANT, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 82, 1951, p. 463.
([28]) M. HERLANT, *Bull. Micr. Appl.*, 10, 1960, p. 37-44.
([29]) J. RACADOT, *Bull. Micr. Appl.*, 12, 1962, p. 16-20.
([30]) J. RACADOT, In *Cytologie de l'adénohypophyse*, édité par J. Benoît, Paris, Éditions du C. N. R. S., 1964 (sous presse).
([31]) G. GIROUD et P. DESCLAUX, *Bull. Histol. Appl.*, 24, 1947, p. 73-80.
([32]) A. GIROUD et M. MARTINET, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 734-735.
([33]) R. COURRIER, M. BACLESSE et M. MAROIS, *J. Physiol.*, 45, 1953, p. 327-374.
([34]) A. T. COWIE, In *Milk; the mammary gland and its secretion*, S. K. Kon and A. T. Cowie ed., Academic Press, 1961, p. 163-203.
([35]) J. MEITES, C. S. NICOLL et P. K. TALWALKER, In *Symposium on Neuroendocrinology*, ed. by A. V. Nalbandov, University of Illinois Press, 1961, p. 238-288.

(Laboratoire d'Histologie et Embryologie,
École Nationale de Médecine et de Pharmacie,
4, place Saint-Jacques, Besançon, Doubs.)

BIOLOGIE. — *Implantation de glandes de la mue de* Periplaneta americana *dans des soldats de* Calotermes flavicollis *Fabr.* Note (*) de M. **Daniel Lebrun**, présentée par M. Pierre P. Grassé.

L'implantation de glandes de la mue de *Periplaneta americana* dans des soldats de *Calotermes flavicollis* Fabr. provoque les phénomènes caractéristiques de la mue. Toutefois, le soldat n'arrive pas à se libérer de son exuvie.

Le polymorphisme des sociétés de Termites procède de la métamorphose générale des Insectes [1]. En effet, les castes, avant d'acquérir leurs formes terminales se succèdent au sein d'une même lignée évolutive commençant à la jeune larve et devant aboutir à l'adulte ailé. Des modifications, sans doute brutales, de l'équilibre hormonal changent la destinée initiale de la larve et amènent l'apparition de soldats et de néoténiques. Trois possibilités évolutives s'ouvrent ainsi à toute larve jeune : l'évolution normale en imago ailé, la différenciation en soldat ou la transformation en néoténique.

Ces stades, bien que terminaux, ont-ils encore des possibilités évolutives ? La première condition, pour qu'une telle éventualité se produise, est que l'animal puisse encore muer. L'hypoderme des néoténiques reste sensible à l'hormone de mue; en effet, nous avons montré que l'implantation de glandes de la mue de *Periplaneta americana* déclenchait l'exuviation chez les néoténiques [2]. Dans une nouvelle série d'expériences, nous avons implanté des glandes de la mue de *Periplaneta americana* dans des soldats de *Calotermes flavicollis*. Les implantations ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour les néoténiques. Après anesthésie au gaz carbonique, chaque soldat opéré a reçu, dans l'abdomen, une glande prothoracique de prénymphe de blatte. Les soldats sont placés, le lendemain de l'opération dans de petites colonies artificielles; toute trace d'épanchement de sang a alors disparu et la plaie ne suscite pas l'avidité des congénères, prêts à dévorer tout animal blessé. La mortalité, due à l'opération, est faible (10 % des animaux); les soldats opérés reprennent rapidement, au sein de ces petites colonies, une activité normale.

Nos résultats portent sur 50 soldats ayant été opérés avec succès. Sur ce nombre, 10 ont réagi à l'implantation en amorçant une mue. Chez ces 10 individus la mue s'est annoncée, 7 jours en moyenne après l'implantation, par des symptômes habituels : vidage du tube digestif, dépigmentation légère du tégument, immobilisation progressive de l'animal suivie d'efforts pour fendre l'exuvie et s'en libérer. Ces efforts ont pu, dans certains cas, se prolonger pendant 4 à 5 jours, délai au terme duquel l'animal épuisé, a fini par succomber. Les lignes d'exuviation sont apparues nettement dans le thorax où la sclérification est restée faible; dans cette partie du corps ainsi que dans l'abdomen, l'exuvie apparaît nettement décollée du corps

de l'animal. Par contre, dans la tête, la forte sclérification empêche l'exuviation d'être menée à terme.

Les cellules de l'hypoderme ne réagissent pas seules à l'hormone de mue apportée par l'implant; les dérivées ectodermiques, trachées, intestin antérieur et postérieur, sécrètent également de nouvelles formations cuticulaires; en détachant délicatement l'exuvie du corps de l'animal, on entraîne aisément la vieille cuticule des trachées et de l'intestin postérieur notamment.

La faculté de muer montre que le soldat n'a pas, potentiellement, épuisé ses facultés évolutives. Seule une barrière mécanique, l'épaisseur de la cuticule, le fige dans son état. Vu la sensibilité que conserve l'hypoderme, les glandes de la mue, qui persistent chez le soldat ([3]), ne semblent pas fonctionnelles; leur maintien n'expliquerait donc pas la « stérilité » du soldat ([3]). Le déclenchement artificiel de la mue ne suffit pas à engager le soldat dans la voie de la sexualisation. En effet, chez les soldats mâles le tractus génital n'est pas stimulé; chez les femelles les voies génitales restent infantiles, la plaque sous-génitale ne s'allonge pas et les styles subsistent.

Le pouvoir de se reproduire apparaît bien comme étant lié à une mue particulière, véritable mue de différenciation sexuelle, dont l'importance a été soulignée par les recherches de P.-P. Grassé et de C. Noirot ([5]). La faculté du soldat de *Calotermes flavicollis* de réagir à l'hormone de mue ouvre ainsi la voie à de nouvelles recherches sur le déterminisme de la sexualisation des Termites et, peut-être, des Insectes en général.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

([1]) V. B. WIGGELSWORTH, *The Physiology of Insect Metamorphosis*, Cambridge, University Press, Cambridge.

([2]) D. LEBRUN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2181.

([3]) H. HERLANT et J. M. PASTEELS, *Comptes rendus*, 233, 1961, p. 3078.

([4]) M. LUSCHER, *Annals N.-Y. Acad. Sc.*, 89, 1960, p. 549.

([5]) P.-P. GRASSÉ et C. NOIROT, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 869.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
105, boulevard Raspail, Paris, 6e.)

BIOLOGIE. — *Recherches sur la nature de la réaction antigreffe chez le Lombricien* Eisenia fœtida *Savigny.* Note (*) de M. **Pierre Valembois**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

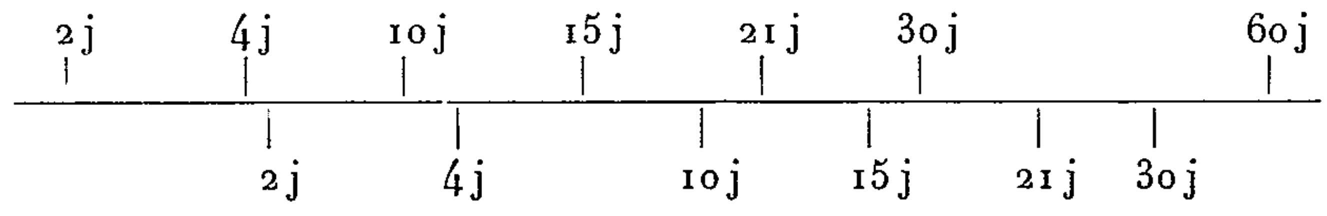
Nous avons montré dans une Note précédente [1] qu'un fragment de paroi du corps d'*Allolobophora caliginosa* Dugès greffé sur un *Eisenia fœtida* Sav. était résorbé au bout d'un certain temps. Cette dégénérescence d'un greffon hétéroplastique est la conséquence d'une réaction d'incompatibilité de la part du porte-greffe. Nous avons essayé de déterminer la nature de cette réaction.

Des greffes de paroi du corps sont réalisées sur des animaux préparés par implantation préalable de tissus appartenant à un sujet de même espèce que celle qui fournira le futur greffon. L'implant est un petit fragment de paroi dorsale introduit dans la partie préclitellaire de la cavité cœlomique. Le greffon prélevé dans la région dorsale de l'animal, deux segments en arrière du clitellum, s'étend longitudinalement sur cinq segments. Sa largeur est sensiblement égale au tiers de la circonférence de l'animal. Dix jours après l'implantation, le greffon est transplanté sur le porte-greffe sensibilisé.

Chez un sujet non préparé par implantation préalable et maintenu à une température de 18°, les phénomènes de cicatrisation consécutifs à l'opération durent 3 à 4 jours. Ensuite, la musculature longitudinale du greffon où des cœlomocytes se sont introduits commence à dégénérer par sa partie interne. Chez l'animal ayant subi une implantation préalable, dès le 2e jour qui suit la greffe, de nombreux cœlomocytes ont pénétré à l'intérieur des tissus du greffon et une partie importante de la musculature est déjà détruite. La résorption de l'épiderme ancien et son remplacement par des cellules indifférenciées, provenant de cellules basales issues du porte-greffe, s'effectue entre le 8e et le 15e jour chez les animaux non préparés. Chez les sujets sensibilisés par une implantation, les mêmes phénomènes sont à la fois plus précoces et plus rapides; ils sont achevés 8 à 10 jours après la greffe. Trois semaines après l'opération, une partie de la trame collagène du greffon subsiste encore chez l'animal non sensibilisé; elle est résorbée beaucoup plus rapidement chez un sujet préparé.

Dans un tableau récapitulatif nous avons essayé d'établir une concordance approximative entre stade d'animaux non préparés et d'animaux ayant subi une implantation préalable.

Animaux non préparés :



Animaux préparés :

(j, jours.)

Le greffon, chez les animaux préparés, subit une destruction accélérée. De telles modalités sont en tout point comparables à celles observées par Medawar et ses collaborateurs dans les réactions d'homogreffes chez les Mammifères. Comme dans le phénomène de « second set » décrit par ces auteurs, nous observons un raccourcissement du temps de latence qui précède l'envahissement des tissus du greffon par les cœlomocytes. Alors que, chez un sujet non préparé, cette période de latence dure au moins 3 jours, elle est inférieure à 2 jours chez un animal sensibilisé. Cette latence peut même se trouver complètement supprimée : il n'est pas sûr en effet que les premiers phénomènes de dégénérescence soient morphologiquement apparents. La mise en œuvre précoce des processus de dégénérescence pourrait être due à la présence, au moment de la greffe, des facteurs responsables de l'action protéolytique. Ceux-ci ont été élaborés à la suite de l'implantation préparatoire. Non seulement les phénomènes de dégénérescence chez un sujet préparé débutent plus tôt, mais ils sont également plus intenses : toute trace de structure ancienne a disparu deux semaines après l'opération. Chez un animal non sensibilisé, des fragments de collagène subsistent encore trois semaines après la greffe. Ainsi la vitesse de résorption chez un animal sensibilisé est presque doublée par rapport à celle d'un animal non préparé. Cette accélération des phénomènes de dégénérescence doit provenir d'une abondance plus grande de facteurs protéolytiques. Ce supplément de facteur serait synthétisé en réaction à la première greffe.

En résumé, une implantation préalable (ou une première greffe) exalte la réaction à une greffe ultérieure, ce qui est un indice en faveur de la nature immunologique de la réaction d'hétérogreffe.

Toutefois, afin d'étayer cette hypothèse, il sera d'abord nécessaire de vérifier la spécificité de l'action antigreffe entre divers genres ou espèces de Lombriciens. L'accélération des modalités de dégénérescence lors d'une seconde greffe pourrait provenir d'une excitation non spécifique des fonctions de défense de l'organisme sans faire intervenir de réaction antigène-anticorps. Enfin, il nous faudra prévoir l'utilisation de méthodes biochimiques qui permettront peut-être de préciser les processus intimes de cette réaction.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3227.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale du C. N. R. S.*
et Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

ÉCOLOGIE. — *Les fluctuations de population chez* Microtus arvalis *Pallas dans les polders de la baie de l'Aiguillon (Vendée).* Note (*) de M. **François Spitz**, présentée par M. Maurice Fontaine.

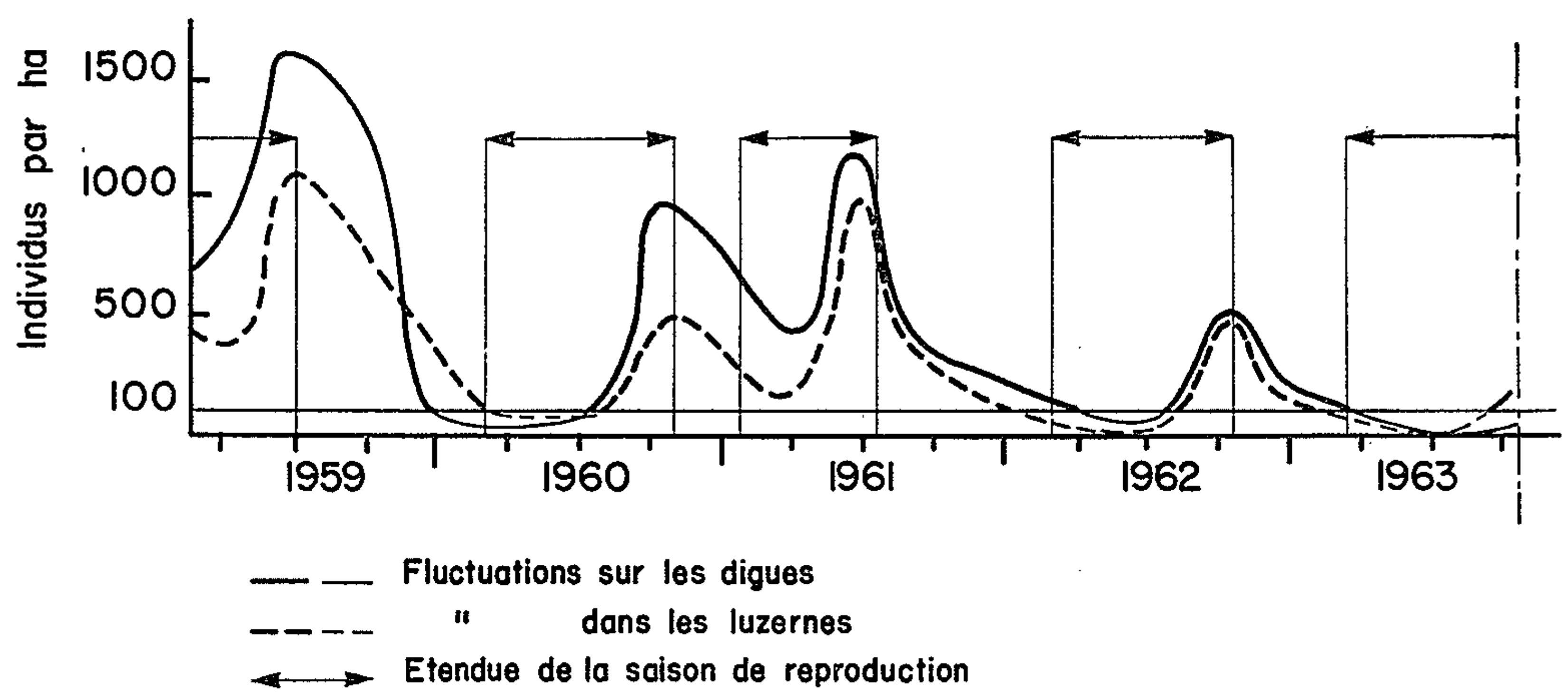
Dans les milieux végétaux les moins perturbés par l'agriculture, *Microtus arvalis* des polders sud-vendéens subit chaque année des fluctuations de population très marquées, dont les maximums peuvent être en juin-juillet ou en octobre. La durée de la saison de reproduction, l'influence de la densité de peuplement sur la reproduction et la croissance des jeunes, enfin la structuration de la population en trois types distincts de générations, sont autant de facteurs qui paraissent jouer un rôle de premier plan dans l'évolution observée.

Nos recherches ont été menées à Saint-Michel-en-l'Herm, dans le marais de Luçon. Elles avaient pour but d'étudier le mécanisme des pullulations de Campagnol des champs qui sont particulièrement intenses et fréquentes dans cette région. Nous avons continué en 1959 les travaux commencés par Mlle Marie L'Héritier cette même année.

La partie de la plaine alluviale la plus anciennement conquise sur la mer, l'a été au Moyen-Age et constitue le « Marais » où l'on rencontre surtout des pâturages inondés en hiver et parsemés de quelques îlots cultivés. Les parties gagnées progressivement depuis le XVIe siècle, sont constituées par des polders ou « prises » qui sont couvertes de cultures : céréales, féverolles et luzernes. Chaque « prise » est entourée de digues couvertes par une végétation herbacée. En avant de la digue de mer s'étend le schorre qui est occupé sur quelques centaines de mètres de large en allant vers la mer, par une végétation halophile dense. Ces trois zones distinctes abritent une faune de Micromammifères relativement pauvre en espèces (dix au total) où sont principalement représentés outre le Campagnol des champs, le Mulot, *Apodemus sylvaticus* et la Crocidure russule, *Crocidura russula.*

Le type de répartition des *M. arvalis* sur le terrain et leur niveau très variable de densité conduisent à utiliser deux méthodes de mesure des populations. Quand la densité est très faible, ce qui se caractérise par une répartition des Campagnols en « taches » peu étendues et très espacées, nous employons des lignes de pièges, constituées de postes de piégeage régulièrement espacés le long d'une droite traversant le terrain étudié. Le nombre de captures par piège et par jour constitue pour chaque ligne un « indice » qui obtenu simultanément sur plusieurs lignes placées dans un même milieu permet de calculer un indice moyen. Si la densité est suffisamment élevée, quand, par exemple, la distance séparant les centres de taches voisines est inférieure à 20 m, nous utilisons la méthode de la *surface piégée.* C'est en principe, un carré de 900 m² (30 m de côté) sur

lequel 288 pièges sont disposés à la densité régulière de 8 pour chaque élément unitaire de 5×5 m. A l'intérieur de chaque élément les huit pièges sont mis sur des traces fraîches de Micromammifères. Les captures sont prélevées de 24 en 24 h pendant 2 ou 3 jours. Des relations simples établies grâce à des expériences de capture et recapture d'individus marqués nous permettent de calculer la densité de population à partir du nombre de captures en 2 jours. Pour les lignes comme pour les carrés, toutes les captures sont prélevées, emmenées au laboratoire, mesurées, pesées et autopsiées. Il s'agit donc dans les deux cas d'un piégeage exhaustif ([1]). Compte tenu des estimations absolues de densité fournies par les surfaces piégées, nous pensons que le seuil au-dessous duquel la répartition trop



Courbes de fluctuation des populations de *Microtus arvalis* dans deux milieux distincts, de 1959 à 1963. Pour plus de clarté, l'axe des abscisses a été divisé simplement en trimestres.

discontinue des Campagnols oblige à l'emploi des lignes est de l'ordre de 100 individus par hectare (ce seuil pourrait être notablement abaissé si l'on augmentait les dimensions du carré, mais cela entraînerait des difficultés pratiques considérables).

Nous nous sommes intéressés au premier chef aux milieux végétaux les moins perturbés par l'agriculture et le bétail : ce sont les *digues* et les *luzernières*. La figure 1 représente la courbe de variation de la densité de population dans ces deux types d'environnement. (La courbe est représentée différemment au-dessous de 100 individus par hectare, c'est-à-dire quand la densité ne peut plus être véritablement précisée.) On voit que depuis 1959, les populations sont passées chaque année par un maximum, soit en juin-juillet (1959, 1961), soit en octobre (1960, 1962, 1963). On remarquera que la gradation (c'est-à-dire l'augmentation de densité) et la régression (c'est-à-dire la diminution de densité) ont toujours eu un caractère progressif et régulier. En particulier, il n'apparaît pas que les régressions observées aient ici le caractère catastrophique qui a été parfois souligné

et nous n'avons pas non plus remarqué les symptômes des troubles physiologiques concommitants signalés par plusieurs auteurs ([2]).

L'examen des captures au laboratoire nous a permis de mettre en évidence un certain nombre de phénomènes en rapport avec les fluctuations observées. L'étude de l'*activité sexuelle* montre qu'il existe une saison de reproduction qui en 1960, 1962 et 1963 s'est étendue de février à octobre, mais qui, en 1959 et 1961, s'est arrêtée brutalement en juin-juillet, au moment du maximum de population. Au cours de la saison de reproduction, la multiplication ne se fait pas à un rythme uniforme; en particulier elle est trop faible en février et mars pour équilibrer la mortalité post-hivernale des adultes. L'étude du développement morphologique et sexuel des individus permet d'établir la structure de la population au moment du piégeage. On peut rapporter celle-ci, *grosso modo*, à trois couches de population qui peuvent être ou non présentes simultanément : les individus nés avant août, qui se reproduisent l'année de leur naissance et disparaissent généralement avant l'année suivante; ceux nés à partir d'août et qui se reproduisent seulement au printemps suivant; enfin les animaux qui, quelle que soit leur date de naissance, ont subi un retard important dans leur développement physiologique, sous l'effet, apparemment, des fortes densités ([3]) : ceux-là se reproduisent au printemps qui suit leur naissance, mais à un rythme beaucoup plus faible que la normale. Nous avons constaté que l'importance relative de ces diverses couches dans une population à un moment donné est en corrélation très nette avec l'évolution ultérieure de cette population.

Parallèlement à nos travaux, Mme L. Martinet du laboratoire de la Reproduction du C. N. R. S., étudie l'influence en laboratoire de plusieurs facteurs physiques sur l'activité sexuelle de *Microtus arvalis*, ce qui nous permet d'espérer que certains éléments du déterminisme des fluctuations seront ainsi mis en évidence.

Résumons les résultats actuellement acquis : les *Microtus arvalis* des polders vendéens montrent dans les milieux végétaux les moins perturbés des fluctuations annuelles très importantes. Ces fluctuations s'expliquent en partie par l'existence d'une reproduction de durée limitée et de rythme variable au cours de l'année. Dans certains cas, les fortes densités de population amènent l'arrêt précoce de la reproduction et retardent le développement complet des jeunes jusqu'au printemps suivant, mais les générations ainsi retardées montrent alors une faible multiplication. Les générations normales sont de deux types : les générations printanières qui se reproduisent l'année de leur naissance et amènent un maximum de population à l'automne compte tenu de l'impuissance des générations « retardées » à accroître la densité et les générations « automnales » qui se reproduisent le printemps qui suit leur naissance et sont à l'origine des plus rapides gradations observées (printemps 1959 et printemps 1961).

Le mécanisme des fluctuations de population de *M. arvalis* en Vendée paraît donc assez complexe, mais les diverses recherches entreprises par nous et par Mme L. Martinet nous ouvrent déjà quelques perspectives sur le déterminisme du phénomène.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) *Voir* SPITZ, *Terre et Vie*, n° 2, 1963, p. 203-237.

(2) *Voir*, notamment à ce propos F. FRANCK, *Journal of Wildlife Management*, n° 2, 1957, p. 113-121, qui présente une synthèse des résultats acquis à la suite des travaux faits en Allemagne sur *M. arvalis*.

(3) Un phénomène du même ordre a été noté en terrarium par Van Wijngaarden (R.I.V.O.N. Mededeling N. 84).

(*Laboratoire des Vertébrés, I. N. R. A., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Effet des variations de pH sur l'équilibre primaire de la thermodénaturation de la β-lactoglobuline bovine A*. Note (*) de Mlle **Martine Dupont**, présentée par M. Georges Champetier.

Entre pH 5,2 et 7,5, l'étape réversible de la thermodénaturation de la β-lactoglobuline : $l \rightleftharpoons l'$ dépend de l'ionisation des deux groupements histidines de la demi-molécule l. La dénaturation est facilitée quand les imidazoles sont déchargées, la charge globale de la protéine devenant alors plus négative.

L'étude de l'accroissement du pouvoir rotatoire à 436 mμ, au cours du chauffage de solutions de lactoglobuline A de pH 6,85, pour des températures allant de 65 à 90°C, a permis de mettre en évidence deux étapes dans la thermodénaturation ([1]). La première étape est réversible et nous avons pu proposer le schéma suivant :

$$L \overset{K}{\rightleftharpoons} 2l \overset{K'}{\rightleftharpoons} 2l' \rightarrow D.$$

C'est l'étape $l \rightleftharpoons l'$ qui constitue l'étape primaire de thermodénaturation; la coupure de la molécule L en deux-unités est en effet totale à des températures supérieures à 60°C. Cette étude n'avait été effectuée qu'à un seul pH. Afin de déterminer le rôle de la charge de la protéine et de l'ionisation de différents groupes, nous étudions dans le présent travail l'effet des variations du pH sur la dénaturation réversible. Les anions ont un effet spécifique sur la thermodénaturation de la β-lactoglobuline [([2]), ([3])] ; la réaction n'a été étudiée qu'en présence d'ions phosphates (de force ionique 0,1) dans une zone de pH allant de 5,2 à 7,5. Les concentrations de protéine varient entre 4 et 15 mg/ml.

A tous ces pH, l'allure du phénomène est la même qu'àpH 6,85 (*fig.* 1). La première étape est réversible et très rapide. On peut déterminer le pouvoir rotatoire spécifique du mélange en équilibre à la fin de cette étape :

$$[\alpha]_0^{436\,\mathrm{m}\mu} = \frac{\alpha_0^{436\,\mathrm{m}\mu}}{c_{\mathrm{mg/ml}}}.$$

La figure 2 indique les variations, en fonction de la température, du pouvoir rotatoire spécifique ainsi déterminé, pour les différents pH considérés. Ces courbes correspondent au déplacement de l'équilibre $l \rightleftharpoons l'$ avec la température. Connaissant les pouvoirs rotatoires spécifiques des formes l et l', on peut déterminer la constante K′ de l'équilibre à chaque température : $K' = (l')/(l)$. A chaque pH on en déduit la variation d'enthalpie $\Delta H'$ correspondant à la transformation de l en l'. La figure 3 représente les variations de $\Delta H'$ avec le pH : entre pH 5,2 et 7,5 l'enthalpie de la réaction diminue de 13 000 cal/mole. Nous avons aussi étudié la façon dont l'énergie libre varie avec le pH : $\Delta F' = - RT \ln K'$. Ce sont les variations de $\log_{10} K'$

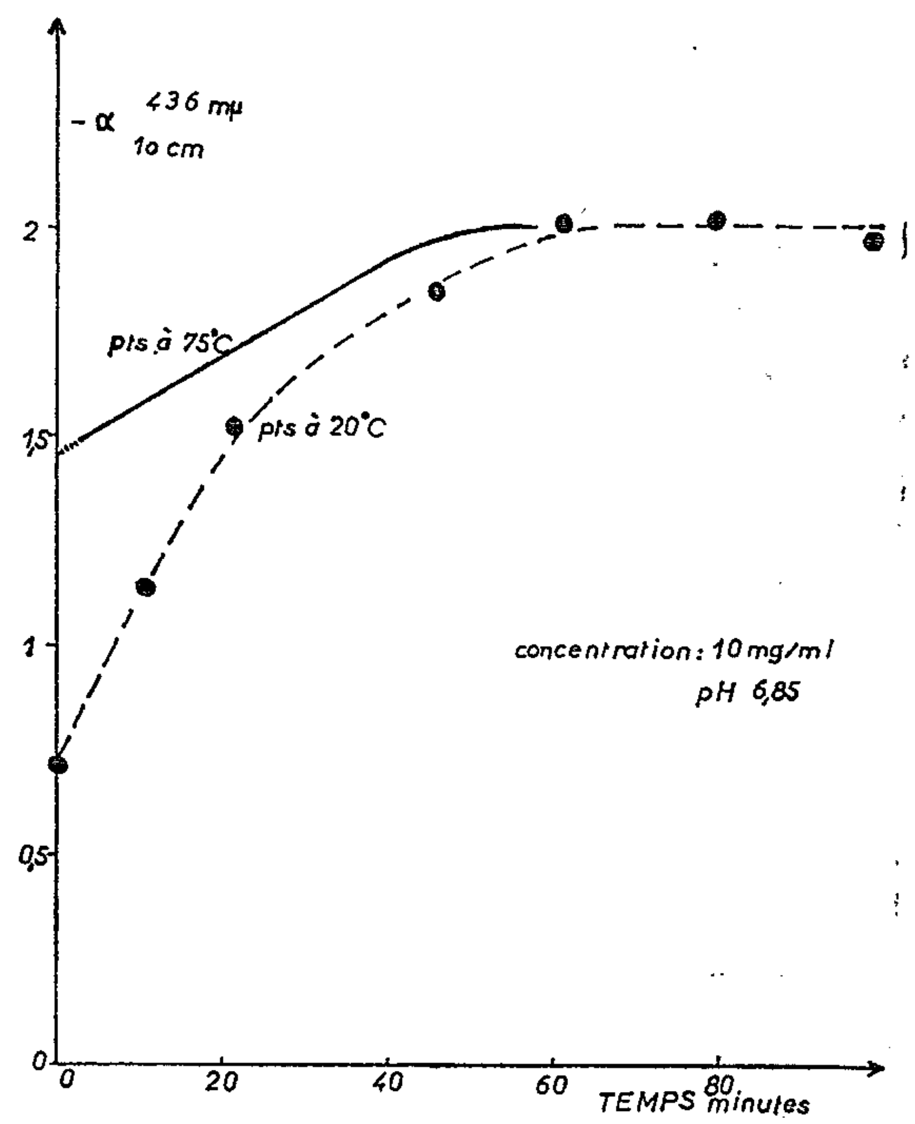


Fig. 1. — Variations de $\alpha^{436\,m\mu}$ en fonction du temps pour une solution de lactoglobuline à 10 mg/ml de pH 6,85, chauffée à 75°C. La courbe en trait plein correspond à des mesures effectuées à 75°C, celle en pointillé à des mesures faites après refroidissement à 20°C.

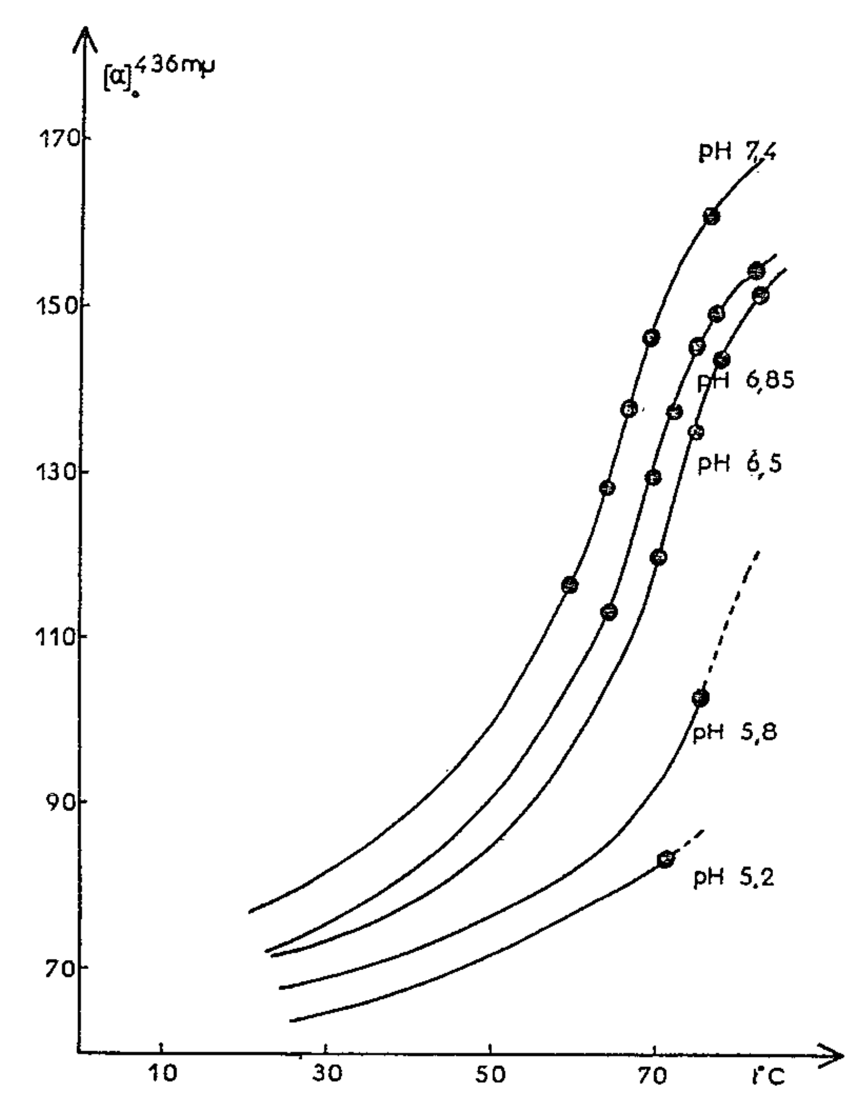


Fig. 2. — Variations de $[\alpha]_0^{436\,m\mu}$ en fonction de la température à différents pH. La partie continue des courbes correspond à un phénomène complètement réversible et les points à des valeurs extrapolées au temps zéro de chauffage des solutions.

avec le pH, aux températures 60 et 70°C, qui sont portées sur la figure 4. Les courbes obtenues ont l'allure de sigmoïdes dont le point d'inflexion correspond à un pH de 6,4 à 60°C et 6,3 à 70°C. La pente des courbes au point d'inflexion est voisine de 2. De ces observations on peut déduire

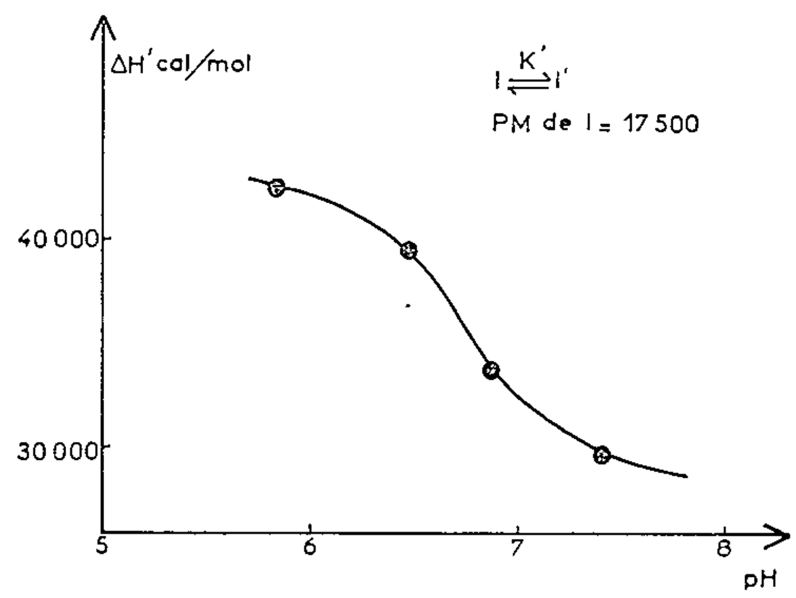


Fig. 3. — Variations de ΔH' avec le pH.

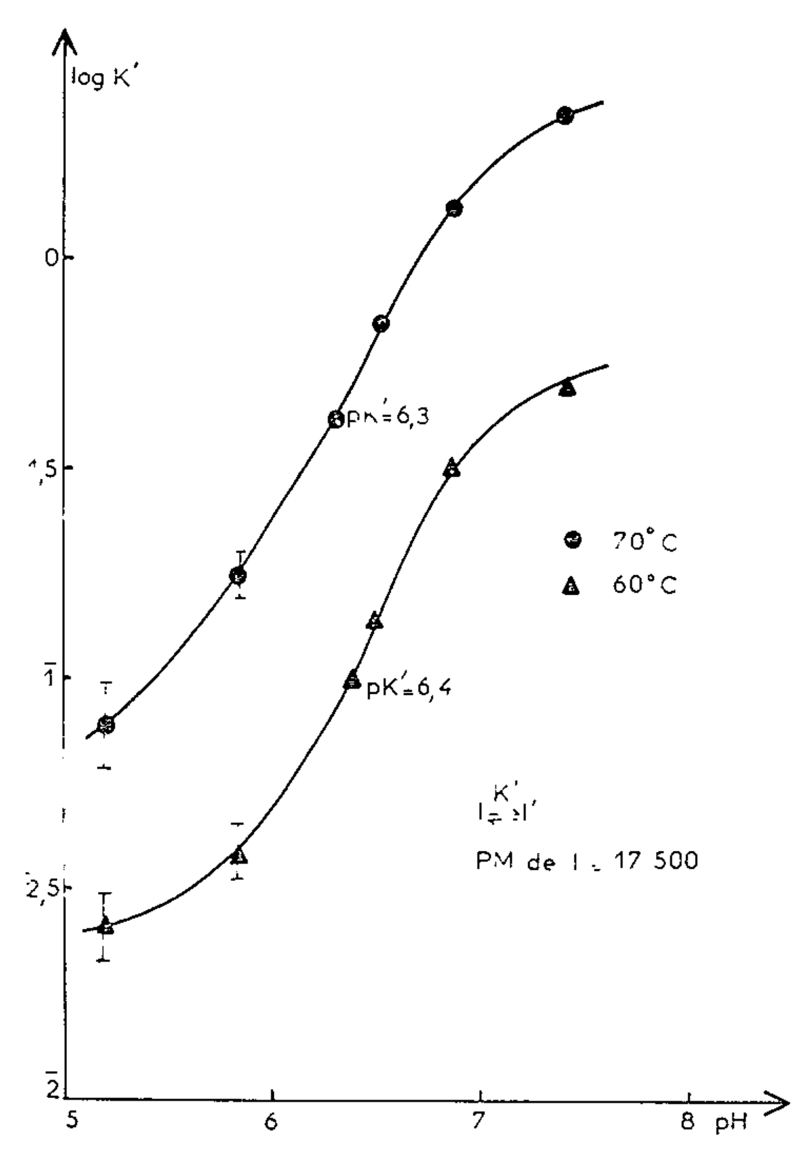


Fig. 4. — Variations de log K' à 60 et 70°C avec le pH.

que l'équilibre de transformation de la demi-molécule de lactoglobuline dépend de l'ionisation de deux groupes dont le pK est voisin de 6,4.

Quels sont les groupes en question ? A ces températures et à ces pH, tous les carboxyles de la molécule sont ionisés, même les carboxyles « anormaux » mis en évidence par Tanford [4]. La zone de pH considérée est celle de l'ionisation des imidazoles. Or la β-lactoglobuline possède deux histidines par demi-molécule [5]. Ce sont ces deux groupes qui doivent

intervenir. La diminution d'enthalpie de 13 000 cal correspond bien à la chaleur d'ionisation de deux imidazoles. La dénaturation est facilitée quand les deux groupes sont déchargés.

Ce résultat est apparemment en contradiction avec ceux obtenus pour les polypeptides : le polyglutamate et la polylysine se déroulent quand ils sont sous forme ionisée [(6), (7), (8)]. Mais la contradiction n'est qu'apparente : la neutralisation des histidines provoque une augmentation de la charge de la protéine qui devient plus négative. Dans le cas aussi bien des polypeptides que des protéines, le déroulement des structures secondaire et tertiaire est favorisé quand les répulsions internes de la macromolécule sont accrues par suite de l'augmentation de la charge globale.

Les résultats obtenus ici mettent donc en évidence un effet de la charge globale de la protéine. Mais il n'est pas exclu que les deux groupements histidine jouent en plus rôle spécifique dans la structure de cette protéine : la zone de pH considérée est trop étroite pour qu'on puisse répondre à cette question.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) M. DUPONT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3137.
(2) M. DUPONT, *Thèse de spécialité*, Paris, 14 juin 1960.
(3) M. DUPONT et J. YON, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 682.
(4) C. TANFORD, L. G. BUNVILLE et Y. NOSAKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4032.
(5) W. GORDON, J. J. BASCK et E. B. KALAN, *J. Biol. Chem.*, 237, 1961, p. 2900.
(6) J. APPLEQUIST et P. DOTY, dans *First Internat. Symp. on Poly-α-amino Acids*, Univ. of Wisconsin Press, Madison, Wisconsin.
(7) E. R. BLOUT et M. IDELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4909.
(8) P. DOTY, K. IMAHORI et E. KLEMPERER, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 44, 1958, p. 424.

(Laboratoire de Biologie physico-chimique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Fixation de l'ion cuivrique sur l'acide désoxyribonucléique de thymus de veau. Étude en résonance paramagnétique électronique.* Note (*) de MM. **Claude Ropars** et **Roger Viovy**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude en résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) des solutions de DNA « dopé » par l'ion cuivrique permet la mise en évidence de deux types de sites de fixation.

Dans un travail précédent portant sur la R.P.E. des acides nucléiques ([1]), nous avons montré que les signaux de résonance sont dus à la présence d'inclusions de fer, sous une forme ferromagnétique. Depuis, ces résultats ont été confirmés par d'autres auteurs [([2]), ([3])]. Ces inclusions sont colloïdales; pour déterminer leur nature et leur rôle, nous avons été amenés à étudier systématiquement la fixation des ions des éléments de transition sur le DNA. Dans une première étape, nous avons choisi d'étudier la forme purement ionique de ces éléments, l'étude des interactions de la forme micellaire en constituant le prolongement. Nos premiers résultats portent sur les complexes DNA-cuivre, cet ion pouvant servir de modèle pour l'étude des complexes du fer.

Matériel et méthodes. — Le DNA utilisé est obtenu à partir de thymus de veau ([7]) par la méthode de Kay Simmons et Dounce. Son absorption moléculaire rapportée au nombre de nucléotides (ε_P) est de 6 650 pour la longueur d'onde 2 600 Å. Sa teneur en protéines est inférieure à 1 % en poids. Sa masse moléculaire est de 4.10^6.

Les solutions sont étudiées à l'aide d'un spectromètre Varian 4 502, en utilisant des cellules à solution aqueuse. Ces dernières, d'une épaisseur de 0,25 mm, sont placées dans un plan nodal magnétique d'une cavité rectangulaire fonctionnant sur le mode TE_{102}. La position des spectres est repérée à l'aide d'un marqueur au diphénylpicrylhydrazyl (DPPH). Les valeurs du champ sont déterminées par un étalonnage au peroxylamine disulfonate de sodium.

La quantité de cuivre, la force ionique et le volume final sont maintenus constants. On ajoute des portions croissantes d'une solution mère de DNA (300 à 350 mg dans 100 ml) pour faire varier le rapport P/Cu, qui représente le nombre de nucléotides pouvant réagir avec un atome de cuivre. Les spectres sont corrigés pour la dérive de l'appareil de sorte que la ligne de base soit horizontale. Le nombre de centres paramagnétiques restant constant, ces courbes sont directement comparables.

L'addition d'ions cuivriques dans les conditions définies plus haut, détermine la formation d'un véritable « composé » qui résiste aux opérations de dialyse. Cette insertion parait nous autoriser à utiliser le terme

de dopage. Cette vérification faite, nous avons préparé les échantillons par le mélange direct des solutions de DNA et de cuivre.

Résultats. — 1° Nous avons enregistré les spectres de solutions dans lesquelles le rapport P/Cu, défini plus haut, varie de 0 à 20,5 dans du NaCl 10^{-2} M. Ils sont représentés sur la figure 1.

Les courbes subissent des variations continues en intensité et en position; ceci indique des modifications du couplage spin-orbite et du cortège électronique de l'ion cuivrique; par suite, il est possible d'affirmer que le cuivre est fixé par le DNA.

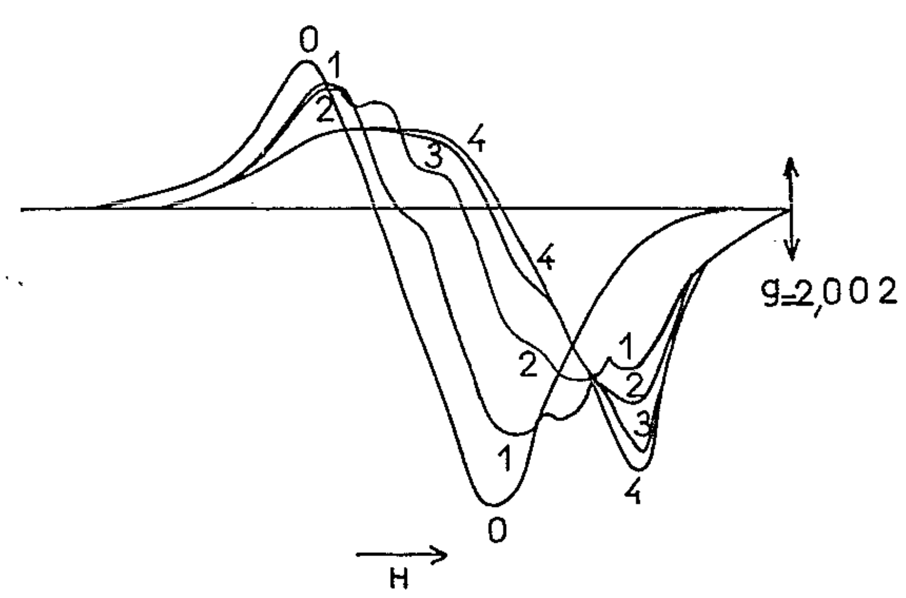


Fig. 1. — Effet des variations de P/Cu (force ionique NaCl, 10^{-2} M).

Nos	0.	1.	2.	3.	4.
P/Cu	0	2,94	8,8	14,6	20,5

Nous avons entrepris de décomposer graphiquement ces signaux. Cette opération nous a permis de mettre en évidence trois types de composés et de donner une valeur approchée de leur facteur de Landé. Une de ces décompositions est représentée sur la figure 2. Pour plus de clarté

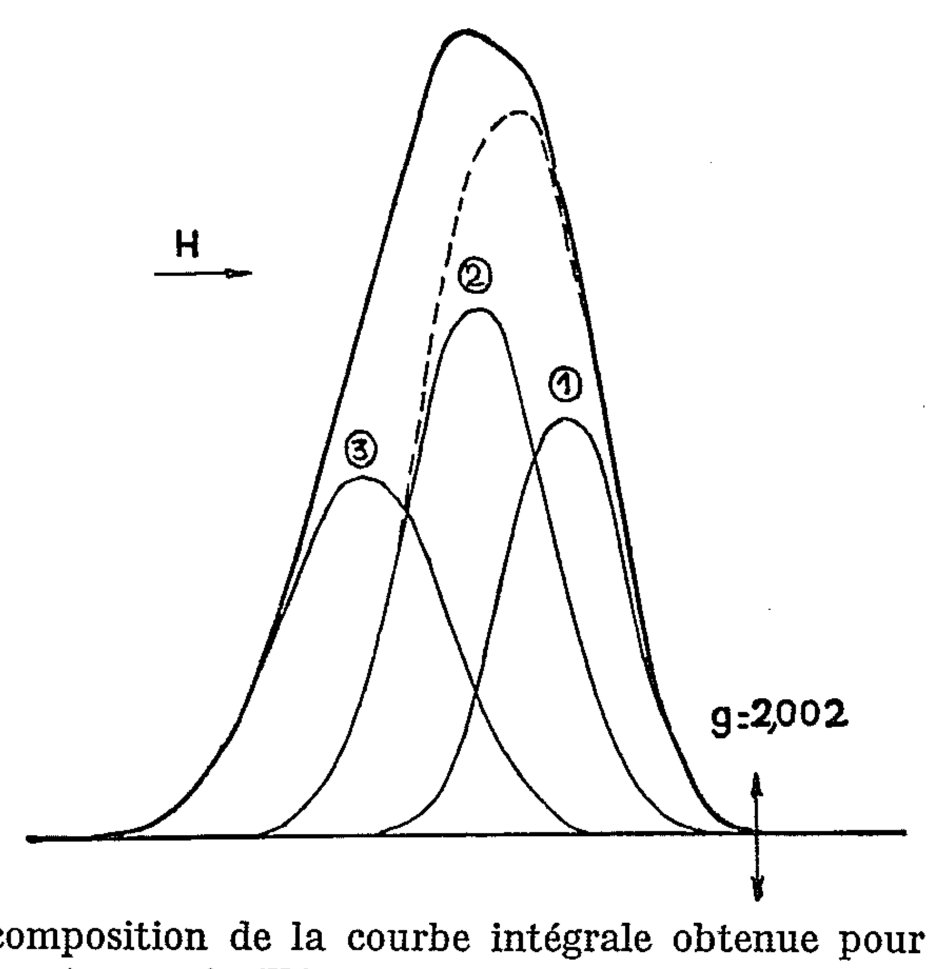


Fig. 2. — Décomposition de la courbe intégrale obtenue pour P/Cu = 14,6. Le tracé en pointillés est la somme des courbes 1 et 2.

nous présentons les courbes intégrales. Le signal 1 a un facteur de Landé $g = 2{,}092$; pour le signal 2, $g = 2{,}138$; le signal 3 est celui du cuivre ionique.

2° Dans le but d'identifier ces signaux, nous avons mené une étude parallèle sur les complexes du cuivre avec l'ion $H_2^-PO_4$ et avec des polyphosphates (sel de Graham). Pour ces composés, nous avons pu de même obtenir des modifications du facteur g, en agissant sur les concentrations en agent complexant. Une décomposition graphique nous conduit aux valeurs suivantes :

— pour le cuivre lié au groupement $H_2^-PO_4$: $g = 2{,}140$;

— pour les polyphosphates, l'étude en fonction de la forme ionique nous donne des valeurs de g comprises entre 2,147 et 2,155; ceci indique qu'il existe vraisemblablement deux types de composés covalents et que les signaux obtenus sont complexes.

Une étude complémentaire des spectres des composés DNA-cuivre, en fonction de la force ionique et du pH doit faire l'objet d'une Note très prochaine.

Conclusion. — Les valeurs voisines trouvées pour les facteurs de Landé des complexes du cuivre avec l'ion $H_2^-PO_4$ et avec un sel de Graham ainsi que pour le signal 2 du DNA permettent d'attribuer ce dernier à la fixation de l'ion cuivrique sur les phosphates de la chaîne nucléique. Eisinger et coll. [(4), (5)], d'après leurs mesures des temps de relaxation dans les solutions de DNA dopé par du cuivre, étaient arrivés à la conclusion que cet ion se fixe sur les phosphates.

La présente étude met, en outre, en évidence un deuxième site d'interactions, caractérisé en RPE par un signal spécifique; la teneur en protéines étant inférieure à 1 % en poids, on peut considérer que les résidus protéiques ne sont pas responsables d'une telle interaction. Il pourrait donc s'agir d'une fixation sur les bases puriques comme l'ont supposé Frieden et Alles (6). Enfin, il est intéressant de constater que la RPE donne des résultats complémentaires de ceux obtenus par Eisinger et ses collaborateurs.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) M. PTAK, C. ROPARS et P. DOUZOU, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 659.

(2) J. E. MALING, L. T. TASKOVITCH et M. S. BLOIS Jr., *Biophys. J.*, 3, 1963, p. 79.

(3) BLJUMENFELD, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 148, n° 2, 1963, p. 361.

(4) EISINGER, SHULMAN et BLUMBERG, *Nature*, 192, 1961, p. 963.

(5) EISINGER, SHULMAN et SZYMANSKI, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 1721.

(6) FRIEDEN et ALLES, 1957.

(7) M. Pouyet, du Centre de Recherches sur les Macromolécules, de Strasbourg, nous a fourni le DNA que nous avons utilisé et nous en a indiqué les caractéristiques analytiques.

(Laboratoire de Biophysique du Muséum National d'Histoire naturelle, 61, rue Buffon, Paris, 5e.)

BIOCHIMIE. — *Influence du taux d'élaïdisation sur la concentration en acides gras des lipides corporels du Rat : stabilité des acides octadécamonoénoïques des triglycérides et variabilité des acides hexadécamono- et octadécadiénoïques.* Note (*) de Mme **Jeanine Raulin**, Mlles **Claude Loriette** et **Danielle Saget** et M. **Pierre Dauvillier**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans les triglycérides de réserve du Rat, la stabilité remarquable des acides octadécamonoénoïques (*cis* + *trans*) contraste avec l'augmentation des acides hexadécamono- et octadécadiénoïques (*cis* + *trans*) qui suit proportionnellement le taux d'élaïdisation. Il n'en est plus de même si l'on considère l'ensemble des lipides non phosphorés de la carcasse.

Dans un travail antérieur, nous avons observé que le taux d'incorporation des acides gras insaturés de structure géométrique *trans* peut atteindre 40 % des acides gras des triglycérides de réserve du Rat, l'élaïdisation s'effectuant, de préférence, sur les positions α, α' de la molécule [(1), (2), (3)]. La composition générale du tissu adipeux est alors le siège de larges remaniements que nous avons étudiés, soit au niveau des triglycérides, soit au niveau de l'ensemble des lipides non phosphorés (4).

Les analyses ont porté sur le padicule adipeux épididymaire et les réserves grasses de la « carcasse » du Rat blanc auquel on administre, à partir du sevrage, un régime à base de 20 % d'huile d'arachide. Par coupage avec une autre huile traitée spécialement de façon à isomériser la majeure partie de ses acides gras insaturés, on porte respectivement de 0 à 15, 30, 45 ou 60 % le taux d'élaïdisation de l'huile introduite dans les régimes expérimentaux. Les animaux sont sacrifiés au bout de 40 jours, 2, 3 et 7 mois d'expérience. On extrait à froid les lipides totaux des réserves périépididymaires et du reste de la carcasse éviscérée par le mélange méthanol-chloroforme (5), puis on sépare les triglycérides par chromatographie préparative sur plaque (6) après avoir précipité les phospholipides de la carcasse par l'acétone. Les acides gras des triglycérides et ceux des lipides non phosphorés sont isolés par saponification et analysés en chromatographie gaz-liquide après estérification par le diazométhane (7).

Résultats expérimentaux. — La composition en acides gras des *triglycérides de la carcasse et des réserves périépididymaires* (tableau I) est approximativement la même chez les animaux d'un même lot expérimental. Par contre, elle varie assez fortement avec le taux d'incorporation des acides élaïdisés dans les triglycérides. Les principales différences concernent la teneur en C 16 = 1 ct (8) et plus encore celle du C 18 = 2 ct (8) qui augmentent avec le taux d'élaïdisation du liquide. Ces changements déjà sensibles au 40e jour deviennent très nets après 2 mois d'expérience; ils ne s'accentuent pas par la suite (3e et 7e mois). A l'encontre de ces variations, le pourcentage de C 18 = 1 ct (8) de tous les triglycérides examinés garde

une remarquable fixité dans toutes les séries et pendant toute la durée expérimentale.

TABLEAU I.

Composition en acides gras des triglycérides de réserve du Rat (*) (en pour-cent des acides gras totaux).

Taux d'élaïdisation de l'huile administrée.	Durée expérimentale.	C 16	C 16 = 1 (*cis* + *trans*)	C 18	C 18 = 1 (*cis*+*trans*)	C 18 = 2 (*cis*+*trans*)	Taux d'élaïdisation (**)
		Carcasse.					
0.....	40 jours	17	2	4	62	12	0
15.....	»	15	2	3	63	11	9
30.....	»	16	3	3	67	9	13
45.....	»	17	3	2	65	10	29
60.....	»	16	4	2	63	14	38
		Dépôts périépididymaires.					
0.....	2 mois	17	1	7	62	10	0
30.....	»	14	3	3	67	12	28
60.....	»	12	4	2	65	16	40
0.....	3 mois	15	2	4	65	13	0
30.....	»	16	2	2	66	12	18
60.....	»	13	4	2	65	16	38
0.....	7 mois	14	2	4	64	14	0
30.....	»	16	3	4	64	12	17
60.....	»	11	4	1	66	17	36

(*) On n'a pas transcrit dans ce tableau les pourcentages d'acides gras en C 12 et C 14 qui sont tous inférieurs ou égaux à l'unité.

(**) Pourcentage d'acides gras de forme *trans* obtenu par spectrophotométrie infrarouge.

Cette constance de la teneur en C 18 = 1 ct observé dans les triglycérides ne se rencontre plus pour l'ensemble des *lipides non phosphorés de la carcasse* (tableau II). En effet, il y a un appauvrissement très net en C 18 = 1 ct au fur et à mesure de l'enrichissement en formes *trans* de ces lipides non phosphorés.

CONCLUSION. — L'incorporation des acides gras élaïdisés n'a aucune incidence sur la concentration en C 18 = 1 ct des triglycérides de l'organisme du Rat. Par contre, elle se répercute sur leurs teneurs en C 18 = 2 ct et C 16 = 1 ct qui augmentent avec le taux d'élaïdisation; c'est donc uniquement à leur niveau que nous retrouvons sur les triglycérides l'observation faite par Sinclair [(9), (10)] sur les phospholipides et les esters du cholestérol, à savoir que les acides gras élaïdisés prennent la place des acides saturés dans les réserves lipidiques du Rat. Cependant, la teneur en C 18 = 1 ct de l'ensemble des lipides non phosphorés de la carcasse diminue avec le taux d'incorporation des acides gras *trans*; elle atteint une valeur minimale correspondant précisément à la concentration

en C 18 = 1 ct des triglycérides de tous les dépôts lipidiques analysés, quelle que soit la série expérimentale envisagée et la durée de l'essai.

TABLEAU II.

Composition en acides gras des lipides non phosphorés de la carcasse (*) (en pour-cent des acides gras totaux).

Taux d'élaïdisation de l'huile administrée.	Durée expérimentale.	Composition des lipides non phosphorés. C 16	C 16 = 1 (*cis* + *trans*)	C 18	C 18 = 1 (*cis*+*trans*)	C 18 = 2 (*cis*+*trans*)	Taux d'élaïdisation (**)
0.....	40 jours	11	2	2	73	12	0
15.....	»	16	6	3	70	7	12
30.....	»	15	4	3	66	10	17
45.....	»	14	4	1	67	11	28
60.....	»	14	6	1	62	15	36

(*) On n'a pas transcrit dans ce tableau les pourcentages d'acides gras en C 12 et C 14 qui sont tous inférieurs ou égaux à l'unité.

(**) Pourcentage d'acides gras de forme *trans* obtenu par spectrophotométrie infrarouge.

On est ainsi amené à constater que lorsque les lipides alimentaires renferment des acides gras insaturés de forme *cis*, l'organisme du Rat peut disposer d'une certaine quantité d'acide oléique pour la biosynthèse des lipides non phosphorés autres que les triglycérides, notamment pour celle des esters du cholestérol alors qu'il risque d'en être privé si on lui administre ces mêmes acides gras exclusivement sous forme géométrique *trans*.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) J. RAULIN et CL. LORIETTE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1152.

(2) CL. LORIETTE, G. CLÉMENT et J. RAULIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2204.

(3) J. RAULIN, CL. LORIETTE et G. CLÉMENT, *B. B. A.*, 1963 (sous presse).

(4) Cet ensemble contient, outre les glycérides, des esters du cholestérol et des acides gras libres.

(5) J. FOLCH, M. LEES et G. H. SLOANE-STANLEY, *J. Biol. Chem.*, 226, 1957, p. 497.

(6) P. DAUVILLIER, *J. Chromatography*, 11, 1963, p. 405.

(7) H. SCHLENK et J. L. GELLERMAN, *Anal. Chem.*, 32, 1960, p. 1412.

(8) C 16 = 1 ct, C 18 = 1 ct et C 18 = 2 ct : acides hexadécamono-, octadécamono- et octadécadiénoïques (*cis* + *trans*).

(9) R. G. SINCLAIR, *J. Biol. Chem.*, 111, 1935, p. 515.

(10) R. G. SINCLAIR, *J. Biol. Chem.*, 167, 1947, p. 773.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

HISTOCHIMIE. — *Activité cholinestérasique splénique chez* Ovis aries *L.* Note (*) de Mlle **Lucie Arvy**, présentée par M. Robert Courrier.

Les centres des follicules malpighiens ont, chez l'adulte d'*Ovis aries* L., une forte activité acétylcholinestérasique; cette activité manque chez les fœtus et chez les nouveau-nés; elle est plus forte chez les brebis gravides que chez les brebis non gravides.

La seule activité cholinestérasique splénique connue est celle contenue dans les parois des vaisseaux qui vont de la périphérie au centre des nodules malpighiens, « activité qui est forte chez le Lapin, faible chez le Rat, très faible chez la Souris et indécelable dans les rates du Rat et du Cobaye » [Gerebtzoff, 1959, p. 21-22 et *fig.* 13 (1)]. Cependant les biochimistes Plattner et Hinter (2), Quastel et coll. (3), Marnay (4), Glick et coll. (5) ont trouvé des activités cholinestérasiques relativement fortes dans les rates du Cheval, du Bœuf, du Porc, du Chien, du Chat, du Cobaye et du Rat; en outre, les recherches faites à l'aide de l'électrophorèse ont montré que chez le Rat une part importante des activités estérasiques carboxyliques spléniques étaient ésérino-sensibles [(6), (7)]. Chez le Poulet (*Gallus gallus* L.) la rate est riche en cholinestérase histochimiquement décelable (8).

J'ai donc repris l'étude des activités cholinestérasiques spléniques chez quelques Mammifères et chez *Ovis aries* L. en particulier. L'anatomie microscopique de la rate de cet Artiodactyle est parfaitement connue, depuis les recherches de Hoyer (9), Mollier (10) et Watzka (11).

Technique et matériel. — J'ai utilisé la technique de mise en évidence des activités cholinestérasiques antérieurement décrite (12) et l'ai appliquée à des coupes faites au microtome à congélation de fragements de rate fixée par le formol à 10 % neutre et froid, pendant moins de 24 h.

J'ai pu examiner les rates de 15 fœtus de divers âges (depuis 95 jours jusqu'à 145 jours), des rates de jeunes béliers (20 jours) et de béliers âgés (255 jours), ainsi qu'une trentaine de rates de brebis gravides ou non, parfois traitées de diverses manières (injections d'hormone gonadotrope choriale, d'hydrocortisone, de prolactine, d'ocytocine, de benzoate d'œstradiol, etc.) en vue de recherches d'un autre ordre.

La part du fer dans le brunissement des coupes de rate obtenu au terme des opérations de mise en évidence de l'activité cholinestérasique a été établie à l'aide des réactions classiques de Perls, de Quincke et de Tirmann et Schmeltzer. Seul le benzoate d'œstradiol provoque une surcharge de la pulpe rouge en fer.

Résultats. — Dans tous les cas les nerfs inféodés aux artères et artérioles spléniques ont une forte activité cholinestérasique (*fig.* 1 et 2); cette activité existe déjà chez les fœtus âgés de 95 jours et chez les fœtus il n'existe pas d'autre activité cholinestérasique histochimiquement décelable importante.

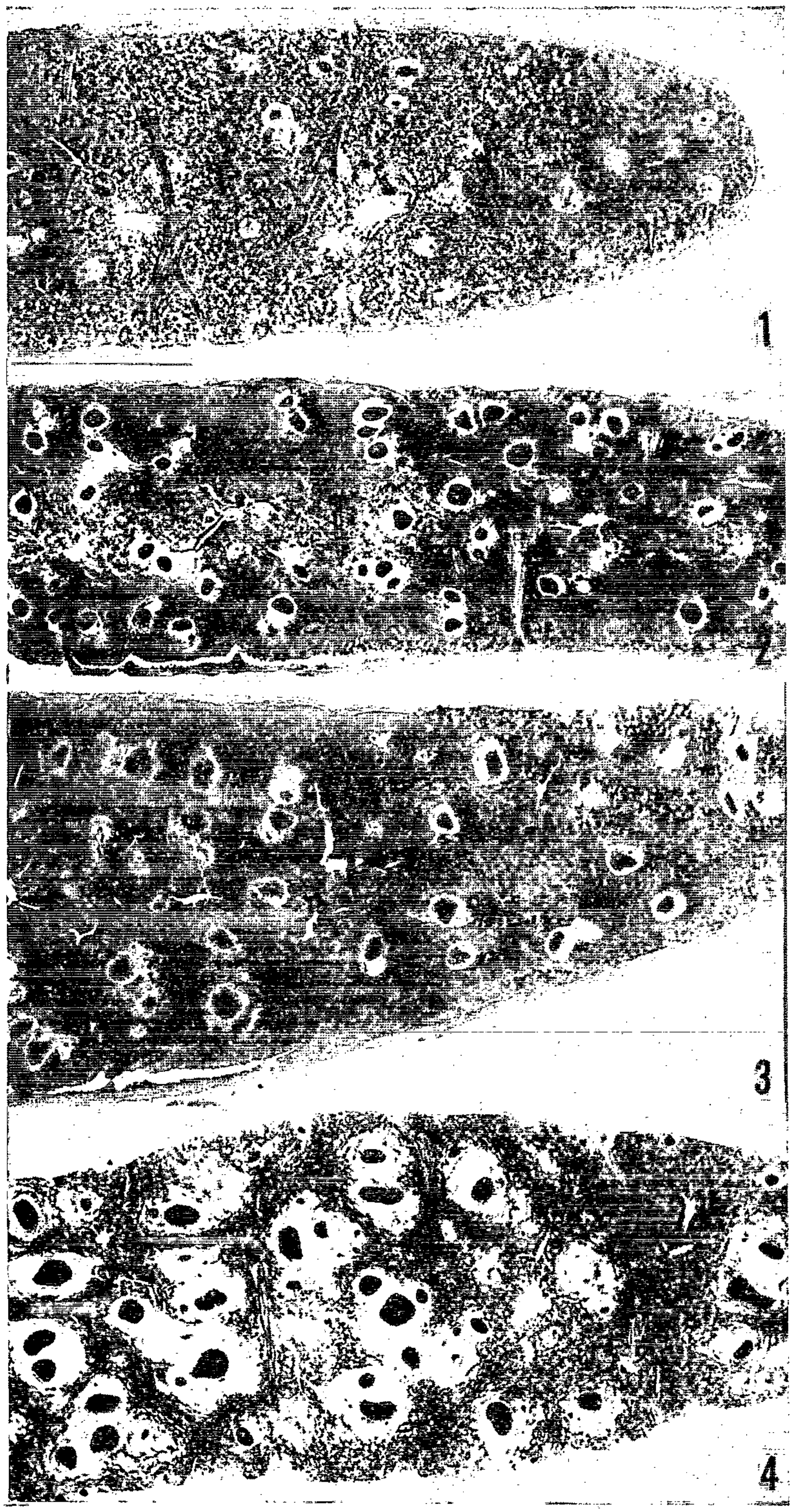


Fig. 1 à 4. — Activité acétylcholinestérasique splénique chez *Ovis aries* L. (en noir).
Fig. 1. — Rate de Brebis normale, ayant seulement reçu une forte dose d'hormone gonadotrope choriale (les ovaires présentaient douze cicatrices d'ovulation, n° 3278).
Fig. 2, 3 et 4. — Brebis gravides; 2 : traitée par 1200 U. I. de prolactine pendant 15 jours, du 120e au 135e jour de la grossesse (n° 2319); 3 : traitée 4 fois par jour par 4 U. I. d'ocytocine par jour, du 75e au 95e jour de la gestation (n° 2721); 4 : traitée par 25 mg d'hydrocortisone par jour, du 120e au 140e jour de la gestation (n° 0198) (photographies faites au même grossissement × 6).

Après la naissance chaque follicule malpighien différencie un nodule doué d'une forte activité cholinestérasique (*fig.* 1 à 4); les deux esters de choline, l'acétyl et le butyryl sont hydrolysés, le premier beaucoup plus fortement que le second.

Le nombre des follicules malpighiens est augmenté pendant la gravidité; leur taille l'est aussi, comme en témoignent les figures 1 à 4 faites au même grossissement; l'augmentation de la pulpe blanche et la réduction de la pulpe rouge est particulièrement accentuée chez les brebis gravides traitées par l'hydrocortisone (*fig.* 4). Il semble bien que l'activité cholinestérasique malpighienne soit impliquée de quelque manière dans le fonctionnement splénique car elle est très augmentée chez les brebis gravides.

Le nombre des brebis traitées par diverses hormones est trop petit pour que l'effet hormonal puisse être caractérisé en toute certitude; seul l'accroissement de la pulpe blanche (et de son activité cholinestérasique) dû à l'hydrocortisone semble probable.

L'activité cholinestérasique malpighienne d'*Ovis aries* ne constitue pas une exception; une activité comparable existe chez le Cobaye, le Rat, le Lapin, la Taupe, le Porc et le Bœuf; la localisation de l'activité enzymatique présente des particularités propres à chaque cas. Chez tous les nouveau-nés où j'ai pu la rechercher (Lapereau, Chaton, Cobaye) cette activité cholinestérasique malpighienne manque et le cobaye âgé de trois semaines en est encore dépourvu.

Conclusion. — Les follicules malpighiens ont une forte activité cholinestérasique chez la Brebis adulte; cette activité est accrue au cours de la gravidité; l'hydrocortisone semble également susciter son augmentation.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) M. A. Gerebtzoff, *Cholinesterases. A histochemical contribution to the solution of some functional problems*, Pergamon, Paris, 1959, p. 195.

(2) F. Plattner et H. Hintner, *Pflüger's Arch. ges. Physiol.*, 225, 1930, p. 19-25.

(3) J. H. Quastel, M. Tennenbaum et A. H. Wheatley, *Biochem. J.*, 30, 1936, p. 1668-1681.

(4) A. Marnay, *C. R. Soc. Biol.*, 128, 1938, p. 519.

(5) D. Glick, A. Levin et W. Antopol, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 40, 1939, p. 28-32.

(6) C. L. Markert et R. L. Hunter, *J. Histochem. Cytochem.*, 7, 1959, p. 42-49.

(7) J. Uriel, T. Webb et Cl. Lapresle, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 42, 1960, p. 1285-1291.

(8) L. Arvy, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3242.

(9) H. Hoyer, *Morphol. Arb.*, 3, 1893, p. 209-300.

(10) S. Mollier, *Arch. für mikr. Anat.*, 76, 1910, p. 608-657.

(11) M. Watzka, *Z. mikr. Anat. Forsch.*, 41, 1937, p. 498-524.

(12) L. Arvy, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1560-1563.

(*Station des Recherches de Physiologie animale,*
Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence de guanosine diphosphate-mannose et d'uridine diphosphate N-acétylgalactosamine dans les germes de* Phaseolus aureus. Note (*) de M. **Jean Grégoire**, Mmes **Jana Grégoire**, **Nicole Limozin** et M. **Luu Vo Van**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous avons caractérisé dans l'extrait acidosoluble des germes de *Phaseolus aureus* deux fractions renfermant l'une du guanosine-diphosphate-mannose, l'autre un mélange d'uridine diphosphate N-acétylglucosamine et d'uridine diphosphate N-acétylgalactosamine. A notre connaissance, c'est la première fois que le guanosine diphosphate-mannose est mis en évidence chez un végétal supérieur.

Depuis quelques années plusieurs nucléotides liés à des oses ont été isolés des germes de *Phaseolus aureus* [(1), (2), (3)]. Ces nucléotides représentent des formes actives des oses et jouent un rôle essentiel dans le métabolisme des glucides. Chez les végétaux supérieurs notamment ils participent à l'interconversion des oses et à la biosynthèse de polysaccharides (4).

La présente Note décrit brièvement la séparation et l'identification partielles de deux nucléotides non encore signalés dans les germes de *Phaseolus aureus* : le guanosine diphosphate-mannose (GDPM) et l'uridine diphosphate N-acétylgalactosamine (UDPAGal). Le GDPM a été isolé pour la première fois de la levure (5) il a été trouvé par la suite dans d'autres microorganismes, dans certains tissus animaux, dans l'algue rouge *Porphyra perforata* (6) mais sa présence chez les végétaux supérieurs n'avait pas encore été démontrée. Quant à l'UDPAGal, la preuve de son existence chez un végétal supérieur a été donnée récemment pour la première fois par Gonzalez et Pontis (7).

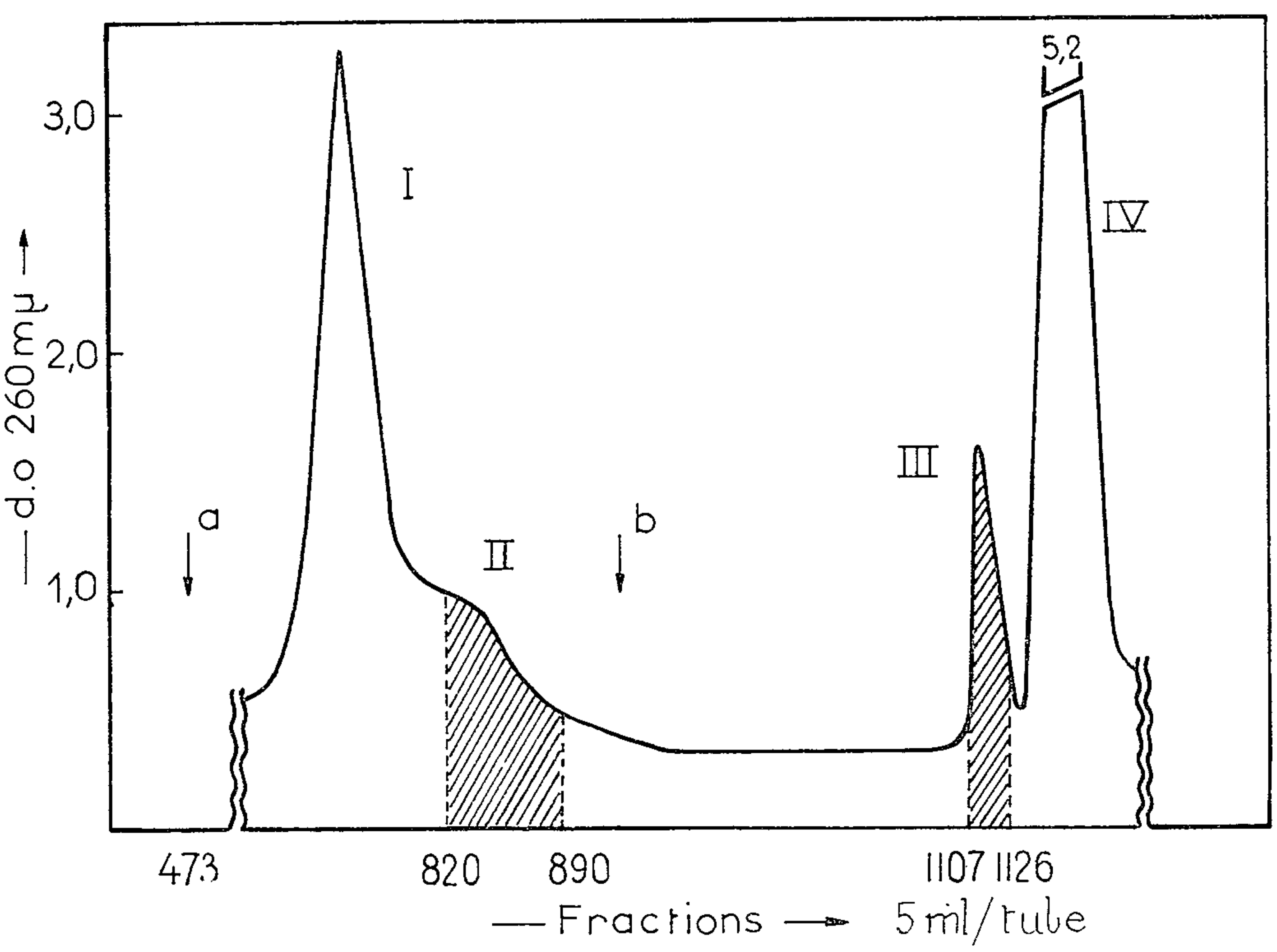
L'extraction des nucléotides de *Phaseolus aureus* a été effectuée sur des germes de 48 et 96 h, la durée normale de la germination étant de 100 h à 28°C. Les germes entiers congelés (350 g environ) ont été homogénéisés dans l'acide trichloracétique 0,6 N à 0°C, l'extrait épuisé à l'éther a été fractionné par chromatographie sur échangeur d'anions, Dowex 1-X-8, 200-400 mailles, colonne de $2{,}5\ cm^2 \times 30$ cm à la température de 2°C selon Hurlbert et coll. (8).

Des courbes d'élution analogues à celle de la figure 1 ont été obtenues reproductiblement sur cinq préparations (seule la portion utile du chromatogramme a été représentée ci-après).

Séparation des nucléotides de *Phaseolus aureus* par chromatographie sur échangeur d'anions. Élution graduelle par l'acide formique et le formiate d'ammonium selon Hurlbert et coll. (8). Flacon mélangeur de 500 ml. En *a* introduction dans le mélangeur de HCOOH 4 N, en *b* de HCOOH 4 N + $HCOONH_4$ 0,2 M. Pic I, ADP (20 µmol), pic II, GDP-ose (5 µmol), pic III, UDP-N-acétylhexosamine (UDPAH) (8 µmol), pic IV, UDP-oses (45 µmol).

Purification et analyse. — Les fractions à identifier II et III ont été purifiées par adsorption sur charbon « Activit 50 XL » et par chromatographie sur papier Whatman n° 1 lavé à l'acide acétique 2 N (solvant n° 1). Les solvants utilisés étaient les suivants :

n° 1 : éthanol à 95 %, acétate d'ammonium 1M pH 7,5 (7,5/3 v/v);
n° 2 : isopropanol, HCl conc. eau (170/44/36 v/v);
n° 3 : butanol, pyridine, eau (6/4/3 v/v);
n° 4 : acétate d'éthyle, pyridine, eau (2/1/ 2 v/v).



La fraction II a été caractérisée par son spectre d'absorption ultraviolette et par ses produits d'hydrolyse. L'acide perchlorique à 72 % (1 h à 100°) ne libère qu'une seule base, la guanine, identifiée par chromatographie sur papier (solvant n° 2). L'acide chlorhydrique (0,02 N, 30 mn à 100°) libère des composés réducteurs ([9]) qu'on sépare, après passage sur échangeur d'anions, par chromatographie sur papier (solvant n° 4) et qu'on identifie au mannose (révélation par le $AgNO_3$); un deuxième ose de R_f légèrement inférieur à celui du mannose est présent en faible quantité. L'analyse quantitative de la substance (tableau I) a été effectuée sur un échantillon purifié par chromatographie préparative sur papier (solvant n° 1). Dans ce solvant la substance migre comme un témoin de GDPM pur. Elle a le spectre caractéristique de la guanosine à pH 1, 7 et 13.

La fraction III est constituée par un mélange d'UDPAG et d'UDPAGal, elle se comporte cependant comme un corps pur à la chromatographie sur

papier (solvant n° 1) en donnant une seule tache de même R_f qu'un témoin d'UDPAG pur. L'hydrolyse ménagée de la substance par HCl 0,01 N, 15 mn à 100°, et par HCl 0,1 N, 40 mn à 100° libère respectivement de l'UDP et de l'UMP-5' identifiés par chromatographie sur papier (solvant n° 1) et des composés réducteurs dosés selon Parke et Johnson (9) qu'on identifie de deux façons à l'acétylglucosamine et à l'acétylgalactosamine :

1° L'hydrolyse ménagée libère deux subtances qui migrent sur papier Whatman n° 1 traité au borate (10) (solvant n° 3) comme des témoins de N-acétylglucosamine et de N-acétylgalactosamine (révélation par le réactif de Morgan et Elson).

2° L'hydrolyse désacétylante de la fraction par HCl 2 N, 3 h à 100° suivie d une désamination par la ninhydrine à pH 4,7 [réaction de Gardell et coll. (11)] fournit deux substances révélables au phtalate d'aniline qu'on sépare, après passage sur colonnes d'échangeurs de cations et d'anions, par chromatographie sur papier (solvants n°s 3 et 4) et qu'on identifie par leur $R_{(glucose)}$ à l'arabinose et au lyxose, $R_{(glucose)}$ respectifs :

solvant 3 : 1,13 et 1,35;
solvant 4 : 1,19 et 1,48.

(On sait que ces oses sont les produits d'oxydation respectifs de la glucosamine et de la galactosamine.)

Les résultats de l'analyse sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Valeurs en micromoles par micromole de nucléoside.

	Fraction II (µmol/µmol de guanosine) (*a*).		Fraction III (µmol/µmol d'uridine) (*b*).	
	Trouvé.	Calculé (GDPM).	Trouvé.	Calculé (UDPAH).
P total (*c*)	1,82	2	1,90	2
P acido-labile (*d*)	1,10	1	1	1
Pouvoir réducteur (*e*)	0	0	0	0
Pouvoir réducteur après hydrolyse (*f*)	+	1	1,05	1

(*a*) ε_M à 252 mµ (à pH 7) = 13,7.10³.
(*b*) ε_M à 262 mµ (à pH 7) = 10.10³.
(*c*) et (*d*) selon Briggs (12).
(*e*) et (*f*) selon Parke et Johnson (9).

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) V. GINSBURG, P. K. STUMPF et W. Z. HASSID, *J. Biol. Chem.*, 223, 1956, p. 977.
(2) J. SOLMS et W. Z. HASSID, *J. Biol. Chem.*, 228, 1957, p. 357.
(3) E. F. NEUFELD et D. S. FEINGOLD, *Biochim. Biophys. Acta*, 53, 1961, p. 589.
(4) W. Z. HASSID, E. F. NEUFELD et D. S. FEINGOLD, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 45, 1959, p. 905.

(5) E. Cabib et L. F. Leloir, *J. Biol. Chem.*, 206, 1954, p. 779.
(6) J. C. Su et W. Z. Hassid, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. C 36.
(7) N. S. Gonzalez et H. G. Pontis, *Biochim. Biophys. Acta*, 69, 1963, p. 179.
(8) R. B. Hurlbert, H. Schmitz, A. F. Brumm et V. R. Potter, *J. Biol. Chem.*, 209, 1954, p. 23.
(9) J. T. Parke et M. J. Johnson, *J. Biol. Chem.*, 181, 1949, p. 149.
(10) E. Cabib, L. F. Leloir et C. E. Cardini, *J. Biol. Chem.*, 203, 1953, p. 1055.
(11) S. Gardell, Heijkensjold et A. Rochnorlund, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 970.
(12) A. P. Briggs, *J. Biol. Chem.*, 53, 1922, p. 13.

(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine, boulevard d'Alès, Marseille.)

PHARMACOLOGIE CELLULAIRE. — *Étude, sur le test* Allium, *de l'activité antimitotique de la vincaleucoblastine.* Note (*) de MM. **Guy Deysson** et **René Truhaut**, présentée par M. René Fabre.

La vincaleucoblastine exerce, sur le test *Allium*, une activité mitoclasique qui ressemble à celle de la colchicine mais s'en distingue par l'effet mitodépresseur plus marqué et plus durable qui l'accompagne. Les concentrations efficaces sont à peu près identiques dans les deux cas.

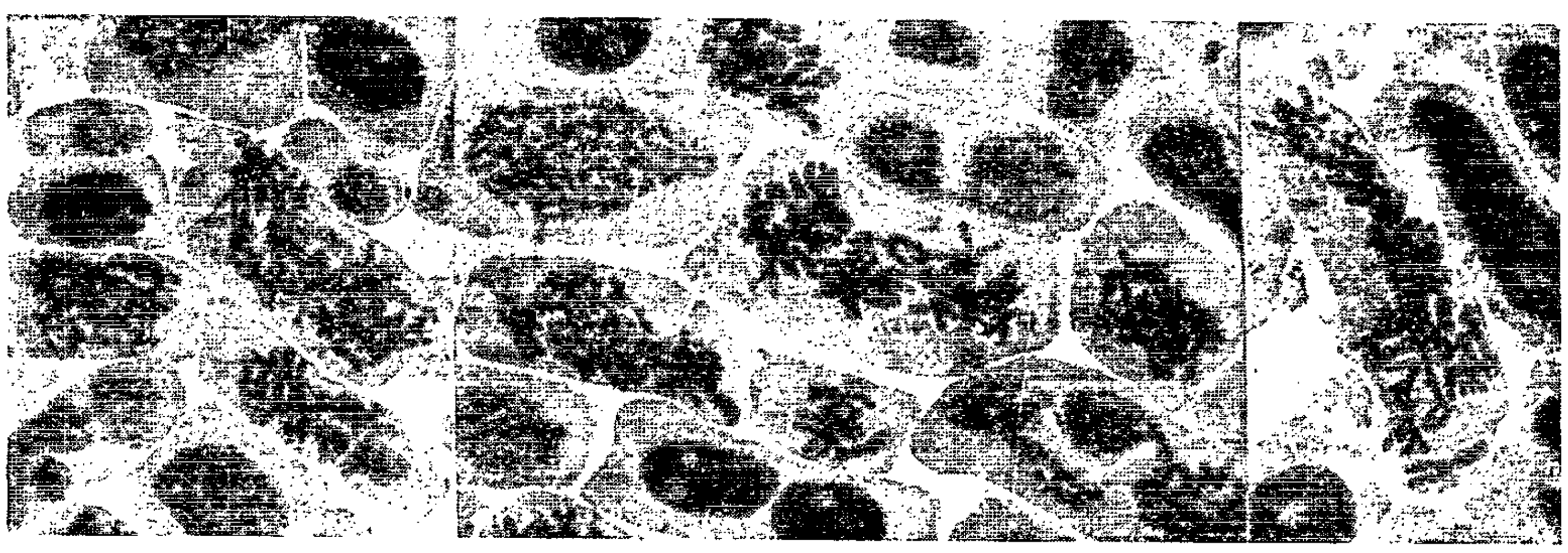
La vincaleucoblastine est un alcaloïde qui a été extrait d'une Pervenche, *Vinca rosea* L. en 1959 ([1]) et dont la constitution n'a été élucidée que plus récemment ([2]). Ce composé, qui possède un noyau indole et un noyau dihydro-indole, est doué de propriétés antimitotiques et antitumorales qui ont fait l'objet de divers travaux [*cf.* ([3]), ([4])]. Il a été reconnu digne d'intérêt pour le traitement d'affections cancéreuses chez l'Homme [*cf.* ([5]), ([6]), ([7]), ([8])] et est déjà commercialisé aux États-Unis. Les observations cytologiques qui ont été faites au cours du traitement de leucémies ou de tumeurs ascitiques expérimentales [([9]) à ([12])] ainsi que sur des cultures de tissus animaux ([13]) aboutissent toutes à la même conclusion : l'action antimitotique est de type colchicinique et consiste en un blocage des cellules en prémétaphase. Cependant, d'après Cutts ([9]), l'effet produit sur les cellules de tumeurs ascitiques d'Ehrlich de la Souris est plus intense que celui de la colchicine et il persiste plus longtemps à la suite du traitement. Enfin, le mécanisme biochimique de l'action de la vincaleucoblastine concernerait l'intervention de l'acide glutamique dans le cycle citrique et dans l'uréogenèse : l'acide glutamique serait capable de s'opposer à l'effet mitoclasique de l'alcaloïde [([14]), ([15])] ainsi que, partiellement, le tryptophane ([14]) et divers composés agissant sur le métabolisme énergétique de la cellule ([15]).

On sait que l'utilisation, dans des conditions standardisées, des méristèmes radiculaires d'*Allium sativum* L. permet de définir avec beaucoup de précision les caractéristiques d'une activité antimitotique. Il nous a donc paru intéressant de soumettre la vincaleucoblastine ([16]) à ce test afin de pouvoir comparer ses propriétés à celles, bien connues, de la colchicine.

Les concentrations de 10^{-9} M et de 10^{-8} M se sont révélées totalement inactives : la croissance des racines traitées est semblable à celle des racines témoins; les mitoses sont nombreuses et toujours normales. La première concentration active, dans les conditions de nos expériences, est celle de $2,25.10^{-8}$ M (0,0025 %); bien que les mitoses restent aussi nombreuses que chez les témoins pendant toute la durée de l'expérience (7 jours), il apparaît, dès le premier jour, quelques très rares hémicinèses pluripolaires. L'action de la concentration de $5,5.10^{-8}$ M est à peine plus

importante : l'allongement des racines reste semblable à celui du lot témoin; les index mitotiques sont normaux; on note, dès les premières heures, l'apparition de quelques hémi et stathmocinèses, mais en proportion très faible (3 % des mitoses après 48 h de traitement, moins de 2 % après 7 jours). A partir du 4e jour de traitement, de très rares micronoyaux, provenant de fragmentations chromosomiques, sont également observés.

La concentration de $1,1.10^{-7}$ M exerce une action mitoclasique d'abord très marquée mais dont l'intensité diminue progressivement avec le temps (les hémi et stathmocinèses dominent après 3 h de traitement; elles représentent 50 % des mitoses, en moyenne, après 48 h et moins de 2 %



Stathmocinèses et hémicinèses
observées sous l'effet de la vincaleucoblastine à 0,01 % pendant 48 h.

après 7 jours). On observe également, à partir du 3e jour, quelques cas de fragmentations chromosomiques.

Avec la concentration de $2,2.10^{-7}$ M, l'effet mitoclasique, qui est très intense dès les premières heures, reste important ultérieurement; une même cellule peut être le siège de plusieurs stathmocinèses successives et devenir ainsi fortement polyploïde. On note cependant, pendant toute la durée de l'expérience (7 jours) la persistance d'un certain nombre de mitoses normales.

La concentration de $4,4.10^{-7}$ M (0,04 %) est la plus forte concentration avec laquelle nous ayons expérimenté. Un traitement d'une heure par cette concentration ne provoque pas encore l'apparition de stathmocinèses; cependant, 2 h plus tard, après que les racines ont été reportées sur liquide de Knop dilué au demi, on observe, à côté de mitoses normales, des hémicinèses et des stathmocinèses. Les cellules provenant de ces mitoses anormales se retrouvent dans les prélèvements effectués 1, 2, 3 et même 4 jours plus tard, les mitoses en cours étant alors toujours normales. Lorsque la vincaleucoblastine agit pendant 3 h, l'action stathmocinétisante est totale; après interruption du traitement et report des racines sur liquide de Knop dilué au demi pendant 3 h, il en est encore

de même, mais ultérieurement (à partir de 24 h) les mitoses redeviennent normales. Lorsque la durée du traitement est de 24 h, l'action stathmocinétisante est encore pratiquement totale; à la suite de l'interruption du traitement, on observe que les mitoses deviennent plus rares (24 h), disparaissent (48 h), puis que l'activité mitotique reprend, sans anomalie. Enfin, si le traitement par la vincaleucoblastine est prolongé au-delà de 24 h, l'action stathmocinétisante reste largement dominante bien que des hémicinèses pluripolaires et même quelques mitoses normales puissent être observées. Les mitoses deviennent nettement moins nombreuses à partir de 48 h et ont totalement disparu au bout de 4 jours.

En résumé, l'action exercée par la vincaleucoblastine sur le test *Allium* est bien une action mitoclasique de type colchicinique, comme le montre la figure 1. Les concentrations efficaces sont du même ordre de grandeur que celles de la colchicine comme il ressort du tableau ci-dessous :

	Vincaleucoblastine.	Colchicine.
Seuil d'activité mitoclasique................	$2,25.10^{-8}$M	$1,25.10^{-7}$M
Mitoclasie totale...........................	$4,4.10^{-7}$M	$2,5.10^{-7}$M

On remarque cependant une différence nette : l'effet mitodépresseur qui accompagne l'effet mitoclasique est bien plus marqué avec la vincaleucoblastine; ce composé ne provoque jamais les fortes élévations de l'index mitotique qu'on observe avec la colchicine car, chaque fois que l'effet mitoclasique est important, une diminution notable des entrées en prophase ne tarde pas à se produire. D'autre part, l'interruption du traitement à la suite d'un effet mitoclasique est suivie d'une période de mitodépression ou même de disparition des mitoses, ce qui ne s'observe jamais à la suite d'un traitement par la colchicine. Enfin, un léger effet d'accoutumance s'est manifesté à plusieurs reprises dans nos expériences. Ces observations suggèrent que le mécanisme biochimique de l'action de la vincaleucoblastine doit être différent de celui de la colchicine.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) N. Neuss, M. Gorman, G. Svoboda, G. Maciak et C. Beer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4754.
(2) N. Neuss, M. Gorman, H. Boaz et N. Cone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1509-1510.
(3) R. Noble, C. Beer et J. Cutts, *Biochem. Pharmacol.*, 1, 1958, p. 347.
(4) J. Cutts, C. Beer et R. Noble, *Canc. Res.*, 20, 1960, p. 1023-1031.
(5) M. Hodes, R. Rohn et W. Bond, *Canc. Res.*, 20, 1960, p. 1041-1049.
(6) G. Svoboda, I. Johnson, M. Gorman et N. Neuss, *J. Pharm. Sc.*, 51, 1962, p. 707-720.
(7) V. Vaitkevicius, R. Talley, J. Tucker et M. Brennan, *Cancer*, 15, 1962, p. 294-306.
(8) G. Mathé, O. Schweisguth, G. Brulé, J. Amiel, A. Cattan, M. Thomas et P. Zamet, *Presse Méd.*, 70, 1962, p. 1349-1352.
(9) J. Cutts, *Canc. Res.*, 21, 1961, p. 168-172.
(10) M. Soldati et M. Gaetani, *Tumori*, 47, 1961, p. 87-103.
(11) G. Cardinali, G. Cardinali et J. Blair, *Canc. Res.*, 21, 1961, p. 1542-1544.

(12) G. Cardinali, G. Cardinali, A. Handler et M. Agrifoglio, *Proc. Soc. exper. Biol. Med.*, 107, 1961, p. 891.

(13) C. Palmer, D. Livengood, A. Warren, P. Simpson et I. Johnson, *Exper. Cell Res.*, 20, 1960, p. 198-201.

(14) I. Johnson, H. Wright, G. Svoboda et J. Vlantis, *Canc. Res.*, 20, 1960, p. 1016-1022.

(15) A. di Marco, M. Soldati et M. Gaetani, *Tumori*, 47, 1961, p. 279-288.

(16) Nous avons utilisé, pour cette expérimentation, le sulfate de « Vinblastine Lilly » (P. M. 908).

(*Unité de Chimiothérapie expérimentale de l'Institut Gustave Roussy* et *Faculté de Pharmacie de Paris.*)

MICROBIOLOGIE DU SOL. — *Observations nouvelles concernant l'écologie de l'*Azotobacter *dans certains sols arides du Maroc.* Note (*) de MM. **Albert Sasson** et **Philippe Daste**, présentée par M. Roger Heim.

Dans les sols arides du Maroc qui ont fait l'objet de ces recherches, l'*Azotobacter* semble présenter, au cours de l'année, divers états physiologiques qui se manifestent par une aptitude à utiliser les substrats énergétiques avec un rendement plus ou moins élevé.

Dans une publication antérieure ([1]), nous avons attiré l'attention sur quelques faits qui paraissent conditionner l'écologie de l'*Azotobacter* dans certains sols arides du Maroc. Nos premières observations nous avaient, notamment, fait mettre l'accent sur la faible teneur de ces terres en matière organique et, en particulier, sur leur carence en composés énergétiques directement assimilables. En effet, l'incorporation de substances carbonées variées à des échantillons de ces sols suffit à y provoquer immédiatement une forte prolifération de l'*Azotobacter.*

En poursuivant systématiquement ces recherches pendant près de trois ans, nous avons été amenés à constater des faits nouveaux qui apportent quelques précisions sur ce point particulier de l'écologie de l'*Azotobacter* dans les sols arides. Ils sont sommairement résumés dans la présente Note.

Tous nos échantillons ont été recueillis dans la région de Marrakech (Haouz), non loin de la localité de Tamesguelt, c'est-à-dire dans le sous-étage chaud de l'étage de végétation méditerranéen aride [([2]), ([3])]. Les prélèvements, dans leur totalité, ont été effectués en surface (5 à 10 cm de profondeur) et dans une même zone d'une jachère morte. Nos expériences ont consisté à incorporer à ces terres des doses croissantes de substances carbonées diverses, atteignant respectivement les taux de 0,25, 0,50, 1 et 2 %. Les sols, ainsi traités, étaient amenés à un même degré d'hydratation et placés en chambre humide dans une étuve à 30°C. Nous procédions ensuite à cinq titrages successifs de l'*Azotobacter* par la méthode des « suspensions-dilutions » ([4]). Ces titrages dans les différents échantillons avaient lieu après 4, 8, 15, 21 et 30 jours d'incubation. Les valeurs obtenues à l'aide de cette technique correspondent au nombre de cellules d'*Azotobacter* par gramme de terre. A titre indicatif, nous avons transcrit dans le tableau I ci-dessous les résultats numériques se rapportant à des échantillons de sol dans lesquels du glucose avait été incorporé à raison de 1 %.

Il apparaît donc d'abord que, dans tous les cas, l'incorporation de glucose à ces échantillons de sol a provoqué une stimulation de l'*Azotobacter* par rapport aux témoins non traités. Il y a lieu simplement de noter que les plus fortes valeurs que nous avons obtenues n'ont rien d'exceptionnel, elles sont tout à fait comparables à celles consignées à l'issue

d'expériences analogues aux nôtres et qui ont porté sur des sols de régions arides ou semi-arides, ceux de l'Idaho ([5]) ou de l'Australie ([6]) par exemple. Certains dénombrements, effectués dans des sols en place et sans aucun traitement préalable, ont même permis de recenser jusqu'à 900 millions de cellules d'*Azotobacter* par gramme de terre ([7]).

TABLEAU I.

Dates des expériences.	Témoin non traité.	Nombre de germes par gramme de terre. Durée des traitements (en jours). 4.	8.	15.	21.	30.
Mai 1961	18	–	4 000	90 000	300 000	900 000
Août »	8	90	50	90	50	50
Novembre »	8	500	5 000	1 900	90	90
Février 1962	8	1 900	5 000	19 000	5 000	1 900
Avril »	8	190 000	1 900 000	9 000 000	19 000 000	19 000 000
Mai »	18	90 000	900 000	900 000	900 000	500 000
Août »	8	500	90	90	90	190
Novembre »	8	90	90	50	50	50
Février 1963	8	90 000	300 000	190 000	9 000	9 000
Avril »	8	190 000	190 000	400 000	600 000	90 000
Mai »	8	190 000	190 000	90 000	90 000	90 000
Août »	8	190	50	50	500	1 900

Mais on remarque surtout que ces stimulations se sont manifestées au cours de l'année avec des intensités très variables : elles sont considérables à la fin de l'hiver et au printemps, elles sont au contraire extrêmement faibles durant l'été et la période automnale; ceci, et nous insistons sur ce point, bien que tous nos échantillons de terre aient été placés dans des conditions identiques, et probablement très favorables, de température et d'hydratation. Nous attirons également l'attention sur le fait que nous avons constaté une semblable périodicité saisonnière dans l'action d'autres substances carbonées sur le développement de l'*Azotobacter* dans ces échantillons de sols arides. Les valeurs relevées ci-dessous (Tableau II) permettront d'en préciser l'amplitude. Elles rendent compte de titrages effectués après 15 jours dans des lots de la même terre additionnés de divers substrats énergétiques au taux de 1 % :

TABLEAU II.

Dates des expériences.	Témoin non traité.	Nombre de germes par gramme de terre après 15 jours de traitement. Substance incorporée à la terre. Pyruvate de sodium.	Xylose.	Cellobiose.	Saccharose.
Avril 1962	8	190	500	500	4 000 000
Août »	8	14	50	90	80
Février 1963	8	50	500	300	4 000
Avril »	8	900	500	500	150 000
Mai »	8	50	500	190	19 000
Août »	8	50	50	500	190

D'autres expériences du même type nous ont enfin permis de constater que l'irrigation, et d'une manière générale les pratiques culturales, ne semblent pas affecter ce phénomène de rythme saisonnier. On pourra le vérifier en consultant le tableau III ci-après qui résume l'un de ces essais, effectué avec un sol prélevé à l'École d'Agriculture de Soueilah, dans la même région de Marrakech :

TABLEAU III.

	Nombre de germes par gramme de terre après 15 jours de traitement.					
		Substance incorporée à la terre (1 %).				
Dates des expériences.	Témoin non traité.	Pyruvate de sodium.	Xylose.	Cellobiose.	Saccharose.	Glucose.
Février 1963	8	150	900	50	3 000	9 000
Avril »	50	19 000	4 000	4 000	150 000	900 000
Août »	50	500	1 900	50	1 900	3 000

Ainsi, dans ces sols, l'*Azotobacter* semble présenter au cours de l'année divers états physiologiques qui se manifesteraient par une aptitude à utiliser les substrats énergétiques avec un rendement plus ou moins élevé. En particulier, les mois d'été paraissent déterminer chez cette Bactérie une période de repos, qu'en l'état actuel de nos recherches, nous assimilons à un phénomène de dormance. A notre connaissance, ce fait n'a encore jamais été signalé. Il importe évidemment de déterminer si nos observations ne sont valables que dans le cas particulier des terre arides, ou si elles peuvent être généralisées à d'autres types de sols. Notre programme de travail prévoit également des expériences qui tenteront de préciser si cet état de dormance peut être levé, ou non, notamment au moyen de l'acide gibbérellique dont l'action sur l'*Azotobacter* a déjà été étudiée ([8]).

(*) Séance du 18 novembre 1963.

([1]) A. SASSON et PH. DASTE, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1997-2002.

([2]) L. EMBERGER, *Aperçu général sur la végétation du Maroc*, Mémoire hors série de la Société des Sciences naturelles du Maroc, 1939, Hans Huber, Berne, 157 pages.

([3]) A. SASSON et F. KUNC, *Bull. Soc. Sc. Nat. Phys. Maroc*, 1963 (sous presse).

([4]) J. AUGIER, *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, 91, 1956, p. 759-765.

([5]) G. R. ANDERSON, *Soil Sc.*, 86, 1958, p. 111-116.

([6]) H. L. JENSEN, *Bact. Rev.*, 18, 1954, p. 195-214.

([7]) QUASTEL, cité par S. B. SINHA, *J. Indian Soc. Soil Sc.*, 6, 1958, p. 153-159.

([8]) K. C. LU, C. M. GILMOUR, A. C. ZAGALLO et W. B. BOLLEN, *Nature*, 181, 1958, p. 189-190.

(*Laboratoires de Microbiologie,*
Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V, Rabat, Maroc
et *Faculté des Sciences, Poitiers.*)

IMMUNOLOGIE. — *Étude d'un facteur sérique, agent de transfert dans la fixation du premier composant du complément.* Note (*) de MM. **Roger Laporte** et **Roger Sillard**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Indépendamment des composants connus du complément : C'_1, C'_2, C'_3, C'_4, il existe dans le sérum de cobaye une euglobuline thermostable qui permet le transfert, à des érythrocytes sensibilisés EA, de C'_1 provenant de complexes formés antérieurement par ce composant, soit avec EA, soit avec des stromas érythrocytaires sensibilisés ou des précipités antigènes anticorps. Ce nouveau facteur active l'hémolyse et peut former, avec un facteur antagoniste, des complexes inhibiteurs dissociables. Le jeu des associations entre ces facteurs opposés conditionne l'intensité de l'hémolyse.

Au cours de recherches antérieures [1], il a été établi que des globules sensibilisés (EA : E, érythrocyte; A, anticorps) fixent le premier composant du complément de cobaye (C'_1) contenu dans le chaînon moyen CM [2] pour former un complexe EAC'_1 qui s'hémolyse en présence du réactif du premier composant (R_1) contenant les autres composants : C'_2, C'_3, C'_4. L'étude du mécanisme de la formation de ce complexe nous a montré que l'intensité de l'hémolyse était sous la dépendance non seulement de C'_1 fixé mais aussi d'un facteur sérique qui s'est révélé distinct des composants connus.

Lorsqu'on compare la courbe d'hémolyse obtenue par addition de R_1 à des mélanges en proportions variables de EA et de CM avec celle qu'on obtient dans le cas où l'addition de R_1 est précédée de centrifugation, élimination des surnageants, et lavage des globules, on voit que le degré d'hémolyse est plus élevé quand les surnageants n'ont pas été enlevés. Si, après les lavages, on remet les surnageants sur les globules, le degré d'hémolyse redevient ce qu'il était pour les mélanges correspondants non centrifugés. Ceci montre que l'abaissement du taux d'hémolyse des globules lavés ne provient pas d'une élution partielle de C'_1 fixé. Deux hypothèses peuvent expliquer l'action activante des surnageants : 1° rôle possible de C'_1 résiduel contenu dans les surnageants et agissant notamment au moment de la fixation ultérieure de C'_4; 2° apport supplémentaire de C'_3 présent dans les surnageants (et d'une façon plus improbable de C'_4 comme impureté dans le CM). Ces suppositions se sont révélées fausses car l'action activante des surnageants demeure inchangée si ces réactifs ont été privés de C'_1 résiduel par chauffage de 30 mn à 56°, ou, s'ils ont été préparés avec du CM provenant d'un sérum ayant été traité à 37° par du zymosan qui inactive C'_3, puis par l'hydrazine détruisant C'_4. Force est donc de retenir l'hypothèse d'un facteur inconnu favorisant l'hémolyse.

L'existence de ce facteur ressort des expériences suivantes. Un précipité antigène-anticorps (AgAc) (précipité lavé à froid d'ovalbumine-antiovalbumine de lapin), ayant été mis en contact avec CM pendant un

temps suffisant pour permettre la fixation de C'_1 (2 h à 4°) est ensuite additionné de EA puis de R_1 afin de déterminer la quantité de C'_1 restée libre. On constate que la fixation de C'_1 ne peut être mise en évidence que si les précipités sont d'abord retirés, par centrifugation, avant l'addition de EA + R_1; dans les surnageants, on ne retrouve plus alors qu'une quantité très diminuée de C'_1. Résultat semblable en remplaçant le précipité ovalbumine-antiovalbumine par des stromas de globules (E str.) préparés par une méthode physique et ayant ensuite fixé l'hémolysine : E str. A. La conclusion s'impose donc qu'en la présence des surnageants, AgAcC'_1 ou E str. A C'_1 transmettent C'_1 aux EA qu'on ajoute pour titrer ce composant. Inversement, en l'absence des surnageants, le transfert, aux globules EA, de C'_1 des précipités ou des stromas s'avère nul ou négligeable.

Les expériences précédentes prouvant l'existence du facteur sérique responsable de l'activité favorisante des surnageants montrent que, contrairement à C'_1, ce facteur n'est pas absorbé par EA (ou E str. A). Même un épuisement total du CM par des absorptions répétées ne diminuent pratiquement pas l'activité favorisante. En pratique, nous soumettons le CM à des absorptions successives par EA (ou E str. A) on procède par mélange à volumes égaux de CM dilué au demi (par rapport au volume initial du sérum) et de culot de globules sensibilisés ; quatre absorptions (à la température de 20 à 24°) séparées par des centrifugations sont nécessaires et, en pratique, suffisantes pour supprimer l'activité résiduelle en C'_1. Après la dernière absorption, le surnageant est chauffé pendant 30 mn à 56°. Le réactif ainsi préparé, utilisé pour l'étude du facteur activant, est désigné provisoirement sous la dénomination de SX (surnageant contenant le facteur de transfert X). Les réactifs AgAcC'_1, ou E str. AC'_1 peuvent être préparés en traitant des précipités AgAc ou des stromas sensibilisés soit, comme il a été dit, par du CM, soit avec du sérum frais (C′) sans séparation préalable de l'euglobuline. Après le temps nécessaire de fixation, les précipités ou stromas sont séparés par centrifugation et lavés deux fois à 4° avec de l'eau salée physiologique.

Les courbes cinétiques du transfert à des globules sensibilisés de C'_1 provenant de AgAcC'_1 ou E str. AC'_1 sont établies en ajoutant le réactif R_1, à des mélanges de SX plus AgAcC'_1 (ou E str. A C'_1) plus EA (les temps étant comptés à partir de l'addition de EA). La figure 1 montre les courbes de transfert pour des concentrations variables de SX; le pourcentage d'hémolyse des globules sensibilisés, pratiquement nul au temps 0 (où EA et R_1 sont ajoutés simultanément) s'élève rapidement pour atteindre un maximum après 10 à 15 mn, ce qui traduit un équilibre de répartition de C'_1. La concentration en SX détermine le niveau d'équilibre du transfert. Ces faits suggèrent qu'un deuxième facteur, agissant en sens contraire de SX, pourrait conditionner l'équilibre, ce facteur devant sans doute être apporté par R_1. Les expériences suivantes prouvent qu'il en est bien

ainsi : lorsque pour la préparation d'un réactif contenant le facteur X on remplace CM par du complément entier non fractionné C', on constate que le surnageant après fixation (par AgAc ou E str. A), inactivé ou non, n'est pas capable de donner le phénomène de transfert ; tout se passe comme si le facteur X trouvé dans le CM n'était pas présent dans C'. Il n'en est rien car ce facteur est retrouvé dans l'euglobuline qu'on peut séparer par dilution ou dialyse de C' ayant été soumis à la fixation. De même, si, à des globules EAC'_1, on ajoute séparément les deux réactifs dont le mélange constitue R_1 c'est-à-dire du sérum inactivé par chauffage de 30 mn à 56° et du chaînon terminal CT ([3]), le sérum chauffé étant mis en premier et restant 2 à 10 mn en contact avec EAC'_1 avant l'addition de CT, on

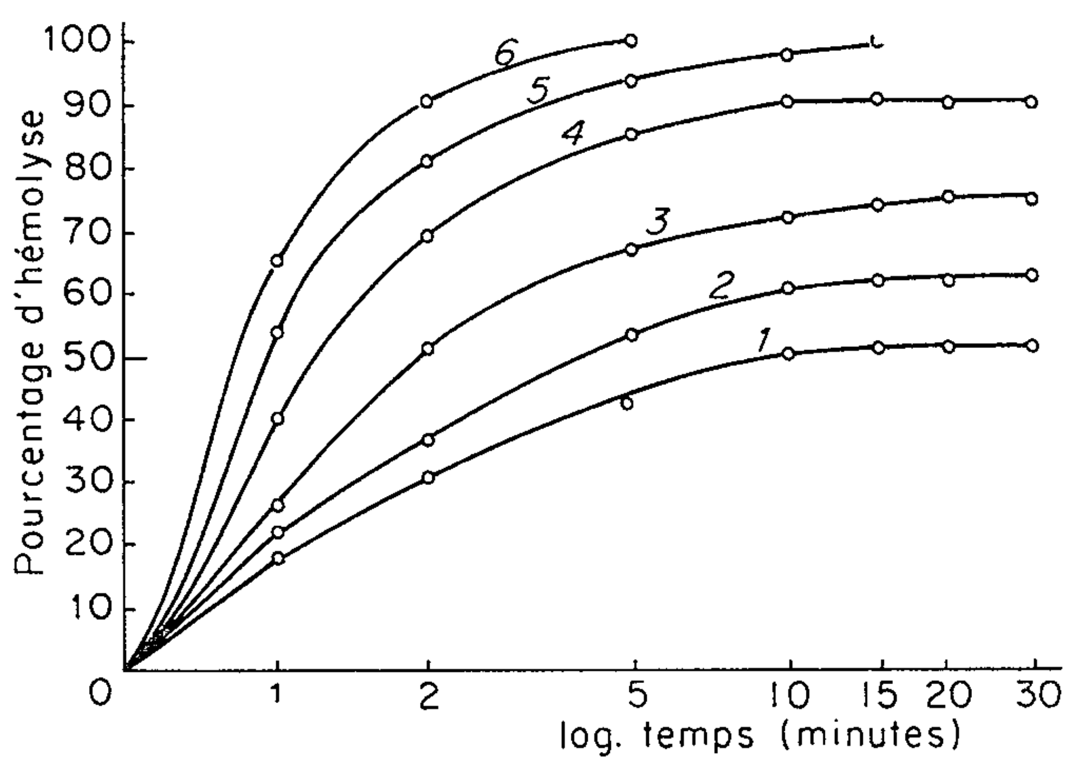


Fig. 1.

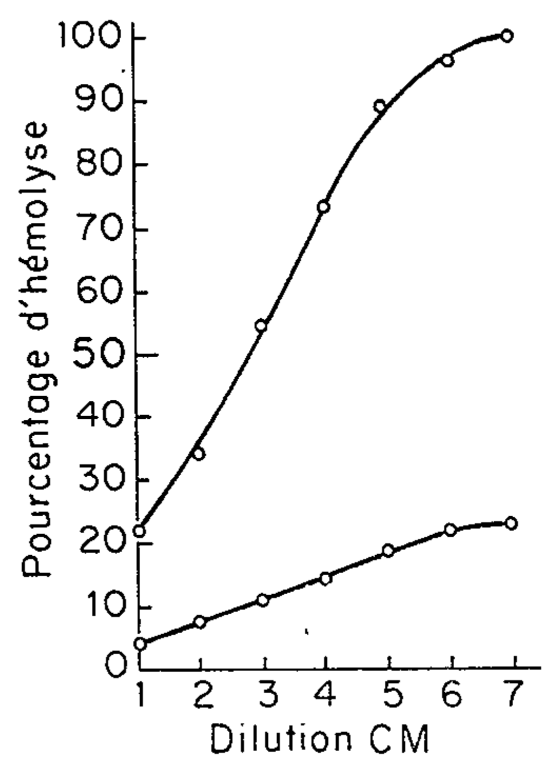


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes cinétiques de transfert de C'_1.

Chaque courbe est établie avec une concentration fixe du réactif SX contenant le facteur de transfert (de 1 : dilution à 1/128 à 6 : 1/4).

En abscisses : logarithme des temps séparant, d'une part, l'addition de EA aux mélanges E str. A C'_1 + SX et, d'autre part, le déclenchement de l'hémolyse par R_1.

Fig. 2. — Action inhibitrice du sérum chauffé.

La courbe inférieure est obtenue en mettant en contact du sérum chauffé dilué à 1/10 et des EAC'_1 préparés avec différentes concentrations de CM (de 1 : dilution à 1/512 à 7 : 1/8). L'inhibition disparaît (courbe supérieure) si l'on remplace le sérum chauffé par l'euglobuline séparée de lui par dialyse ou dilution.

constate que le degré d'hémolyse est beaucoup plus faible que celui obtenu avec le mélange extemporané des deux réactifs constituants de R_1. Par contre, si au lieu du sérum chauffé mis en premier on utilise, dans les mêmes conditions, l'euglobuline séparée de ce réactif, l'inhibition n'apparaît pas et l'on obtient la même courbe que celle que donne R_1 ajouté en un seul temps à EAC'_1 (*fig.* 2).

Quand on provoque l'hémolyse par addition de R_1 à des mélanges de EA avec des complexes EAC'_1 lavés, on constate que l'hémolyse obtenue ne porte sensiblement que sur les seuls globules EAC'_1. Mais, si les mélanges EA

plus EAC'_1 sont soumis à l'action de SX avant l'addition de R_1 on obtient un degré d'hémolyse considérablement plus élevé. Ce fait montre, comme il était prévisible, que la répartition de C'_1 est modifiée par SX, le rapport EAC'_1/EA augmentant par transfert de C'_1.

Ces expériences nous conduisent donc à la conclusion suivante : indépendamment des composants connus du complément C'_1, C'_4, C'_2, C'_3 agissant sur EA dans cet ordre, le degré d'hémolyse obtenu est sous la dépendance étroite d'au moins deux autres facteurs, l'un favorisant (le facteur X de nature euglobulinique) qui agit comme agent de transfert de C'_1 au cours de la lyse, l'autre de nature non englobulinique inhibant le transfert en formant sans doute avec le facteur X un complexe, dissociable par dilution ou dialyse. Il est vraisemblable que ce facteur inhibiteur est le même que celui dont l'existence a été révélée dans le sérum frais non fractionné de cobaye, (4); dans les deux cas l'inhibition est réversible. Quant aux rapports pouvant exister entre le facteur X et celui mis en évidence par Müller-Eberhard (5) et par Lepow (6) dans le cas du sérum humain, et non de cobaye comme dans nos recherches, c'est une question qui sera envisagée dans la suite au cours de l'étude en cours sur la nature du facteur X.

L'hémolyse immunologique apparaît comme un état d'équilibre entre des actions opposées, eclles, synergiques, des facteurs lytiques proprement dits et les autres, antagonistes, exercées par des inhibiteurs. Suivant le processus d'étude de l'hémolyse, on peut révéler l'action de sens contraire de certains de ces facteurs en créant artificiellement un équilibre quantitativement sinon qualitativement différent de ceux qui s'opèrent, en séquence rapide, dans les conditions classiques de l'étude du phénomène de lyse ($C' + EA$).

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) R. Laporte, L. Hardre de Looze et R. Sillard, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 576; *Ann. Inst. Pasteur*, 89, 1955, p. 36 et 92, 1957, p. 15.

(2) Euglobuline, séparée à pH 5,4, du sérum frais de cobaye, par dialyse ou dilution avec de l'eau distillée tamponnée. Après lavage, le précipité est redissout dans de l'eau salée tamponnée et la solution ramenée au volume initial du sérum (1).

(3) Fraction du sérum restant après la séparation des euglobulines qui constituent le chaînon moyen.

(4) R. Laporte et R. Sillard, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 605.

(5) H. J. Müller-Eberhard et U. Nilsson, *J. Exp. Med.*, 111, 1960, p. 217; H. J. Müller-Eberhard et H. G. Kunkel, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 106, 1961, p. 291.

(6) I. H. Lepow, G. B. Naff, E. W. Todd, J. Pensky et C. E. Hinz, *J. Exp. Med.*, 117, 1963, p. 983.

IMMUNOCHIMIE. — *La structure du ribosome vue à l'aide d'anticorps.* Note (*) de MM. **Emanoil Barbu**, **Gérard Quash** et **Jean-Pierre Dandeu**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Il est montré comment l'utilisation indépendante d'anticorps anti-RNA et d'anticorps antiprotéiques, isolés à partir d'un antisérum antiribosomes, peut fournir des renseignements sur la structure du ribosome.

Lorsqu'on ajoute des ribosomes à un sérum antiribosomes on obtient, en excès d'anticorps, un précipité contenant, en poids, 13 à 14 fois plus d'anticorps que d'antigènes ([1]). Si l'on considère qu'une particule de ribosome de constante de sédimentation 70 S est 16 fois plus lourde que 1 mol d'anticorps nous obtenons, dans ces conditions, la fixation d'environ 200 mol d'anticorps pour chaque ribosome. Mais en tenant compte de la bivalence des anticorps et en supposant qu'au moins une partie de ces anticorps réalisent des liaisons entre deux ribosomes, le nombre de sites, du ribosome, saturés par des anticorps serait supérieur à 200. Par contre ce chiffre ainsi calculé serait supérieur à la réalité si des protéines du sérum étaient restées entraînées de façon non spécifique dans les précipités malgré les lavages.

Nous savons qu'un sérum antiribosomes contient à la fois des anticorps anti-RNA ([3]) et des anticorps antiprotéiques ([2]). Nous savons de plus isoler ces anticorps [([4]), ([5])]. Nous pouvons donc effectuer de telles expériences d'une part à l'aide d'anticorps anti-RNA et d'autre part à l'aide d'anticorps antiprotéiques.

A. Résultats obtenus a l'aide d'anticorps anti-RNA. — 1. *Nombre maximal d'anticorps anti-RNA fixés par ribosome.* — Pour obtenir des données sur la structure du ribosome, à l'aide d'anticorps, nous utilisons comme critère le plus grand nombre d'anticorps que celui-ci peut fixer dans différentes conditions, car ce nombre tend dans chaque cas vers une limite. La région d'équivalence est trop étendue, dans notre système, pour se prêter à de telles interprétations.

A l'aide d'une préparation d'anticorps anti-RNA isolés à partir d'un sérum de cheval antiribosomes de *Proteus vulgaris* nous constatons la fixation de 160 ± 10 mol d'anticorps sur une particule de ribosome de *P. vulgaris* (c'est-à-dire pour un équivalent de poids moléculaire de 15.10^5 du RNA des ribosomes précipités); 150 ± 10 mol pour un ribosome de *S. typhimurium*; 140 ± 10 mol pour un ribosome de *E. coli*, d'*A. fæcalis* ou de *W. perfringens*. Il n'y a donc pas de différence significative entre le nombre d'anticorps anti-RNA fixés par ces divers ribosomes.

Les expériences précédentes ont été effectuées à + 4°C avec des ribosomes conservés en solutions d'acétate de magnésium 10^{-2} M. La dissociation préalable de la particule du ribosome doit rendre accessibles d'autres sites antigéniques que ceux situés en surface car nous constatons une augmentation de 50 à 80 % du nombre précédemment indiqué d'anticorps anti-RNA fixés par équivalent de poids de RNA lorsque nous utilisons des préparations de ribosomes de *P. vulgaris* ou d'*A. fæcalis* préalablement dissociés. Nous pouvons donc à l'aide d'anticorps nous rendre compte de la dissociation d'une préparation de ribosomes.

2. *Nombre minimal d'anticorps fixés aux ribosomes précipités.* — En excès d'antigène nous trouvons une autre limite intéressante : à partir du moment où le précipité spécifique ne contient plus que 4 mol d'anticorps par ribosome (c'est-à-dire 1 mol d'anticorps par équivalent de poids moléculaire de 380 000 ± 20 000 du RNA des ribosomes précipités) nous pouvons augmenter 10 fois la quantité de ribosomes du mélange sans changer ce rapport. Ceci dans le cas des ribosomes de cinq souches énumérées ci-dessus. Avec ces mêmes anticorps et le Poly A nous avons pu augmenter 32 fois la quantité de Poly A du mélange sans changer la constitution du précipité spécifique qui contient toujours un équivalent de poids moléculaire de Poly A de 18 000 ± 2 000 pour 1 mol d'anticorps.

B. Résultats obtenus a l'aide d'anticorps antiprotéiques. — 1. *Communauté antigénique entre ribosomes de diverses bactéries.* — A partir de 1 ml de sérum antiribosomes de *P. vulgaris*, épuisé en anticorps anti-RNA, nous pouvons, à l'aide de ribosomes extraits de diverses bactéries, précipiter au maximum 11,4 mg d'anticorps pour *P. vulgaris*, 5,9 mg pour *S. typhimurium*, 2,8 mg pour *E. coli*, 1,9 pour *S. marcescens*, 0,93 pour *A. fæcalis*, 0,43 pour *P. æruginosa*, 0,39 pour *S. fæcalis* et 0,1 pour *W. perfringens*.

L'utilisation d'antisérums épuisés en anticorps anti-RNA nous semble un meilleur critère pour préciser une parenté entre les diverses espèces bactériennes que celui établi à l'aide de l'antisérum total ([2]). En effet, l'antisérum total contient une forte proportion d'anticorps anti-RNA et comme ceux-ci précipitent aussi bien avec tous les ribosomes, les différences antigéniques fines entre les ribosomes de diverses bactéries se trouvaient estompées.

Les relations entre les diverses espèces bactériennes établies à l'aide de ce critère peuvent être comparées à celles obtenues par exemple à l'aide des rapports entre les bases du DNA ([6]) ou bien à l'aide du degré d'appareillement entre le DNA et le RNA des diverses bactéries ([7]) ou bien encore à celles constatées entre des enzymes de même fonction ([8]).

2. *Communauté antigénique entre ribosomes d'une même bactérie.* — Un autre problème que nous clarifions ici est celui de savoir, lorsque nous constatons une communauté antigénique entre les protéines des

ribosomes de deux espèces bactériennes, si cette communauté intéresse tous les ribosomes de ces deux bactéries ou bien seulement une partie de ceux-ci.

La communauté antigénique intéresse tous les ribosomes de la bactérie car nous pouvons précipiter la totalité des ribosomes de *P. vulgaris*, de *S. typhimurium*, de *E. coli* ou d'*A. fæcalis* aussi bien avec un sérum antiribosomes de *P. vulgaris* qu'avec un sérum antiribosomes d'*E. coli*. Notons que l'utilisation d'antisérums épuisés en anticorps anti-RNA est indispensable pour cette conclusion, car en dehors de ces antigènes protéiques tous les ribosomes contiennent le RNA comme antigène commun. De plus, d'autres résultats préalablement décrits (9) sont en accord avec cette conclusion.

3. *Communauté antigénique entre protéine d'un même ribosome.* — Nous avons vu que tous les ribosomes mis en expérience ici fixent un nombre maximal de molécules d'anticorps anti-RNA du même ordre de grandeur (150 ± 10). Avec les anticorps antiprotéiques nous observons au contraire une différence importante entre les ribosomes homologues et ceux hétérologues de l'antisérum.

En utilisant le sérum antiribosomes de *P. vulgaris* épuisé en anticorps anti-RNA nous constatons la fixation de 90 mol d'anticorps sur le ribosome de *P. vulgaris*, de 40 mol sur celui de *S. typhimurium* et seulement de 32 mol sur ceux d'*E. coli* et d'*A. fæcalis*.

La fixation d'un nombre important d'anticorps (30 à 40) sur tous les ribosomes de plusieurs espèces bactériennes nous fait supposer que la communauté antigénique constatée porte sur un site antigénique qui se répéterait un grand nombre de fois dans chaque ribosome. Nous savons par ailleurs que les 40 mol protéiques d'un ribosome ne sont pas identiques, comme cela est le cas pour certains virus, car elles peuvent être séparées par électrophorèse (10), toutefois elles pourraient avoir un site antigénique commun.

4. *Compétition entre* RNA *et anticorps pour la fixation sur le ribosome.* — La fixation d'anticorps antiprotéiques sur le ribosome d'*E. coli* peut être inhibée par une préparation de RNA total de levure. Lorsque 0,5 mg de ribosomes précipitent 0,8 mg d'anticorps, l'addition de RNA inhibe cette précipitation de 7 % jusqu'à 47 % lorsque la quantité de RNA ajouté augmente progressivement de 0,2 à 6,6 mg.

Nous tenons ici le modèle d'expériences destinées à préciser l'inhibition par des anticorps, spécifiques de certains sites antigéniques, de la fixation aux ribosomes : du RNA « messager », des polynucléotides ou du RNA de transfert.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) L'antigène et les anticorps précipités sont déterminés selon une méthode précédemment décrite (2).

([2]) E. Barbu, J. Panijel et G. Quash, *Ann. Inst. Past.*, 100, 1961, p. 725.
([3]) E. Barbu et J. Panijel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1382.
([4]) G. Quash, J.-P. Dandeu, E. Barbu et J. Panijel, *Ann. Inst. Past.*, 103, 1962, p. 3.
([5]) E. Barbu, G. Quash et J.-P. Dandeu, *Ann. Inst. Past.*, 105, 1963, p. 849.
([6]) K. Y. Lee, R. Wahl et E. Barbu, *Ann. Inst. Past.*, 91, 1956, p. 212.
([7]) B. J. Mc Carty et E. T. Bolton, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 50, 1963, p. 156.
([8]) N. O. Kaplan, *Bact. Rev.*, 27, 1963, p. 155.
([9]) G. Quash, *Biophys. Biochim. Acta*, 68, 1963, p. 330.
([10]) G. Setterfield, J. Neelin, E. Neelin et S. Bayley, *J. Mol. Biol.*, 2, 1960, p. 416.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

PATHOLOGIE MÉDICALE. — *Chimérisme hématopoiétique chez l'Homme après greffe de moelle osseuse allogénique. Contrôle du syndrome secondaire. Tolérance spécifique liée au chimérisme.* Note (*) de MM. **Georges Mathé, Jean-Louis Amiel, Léon Schwarzenberg, Albert Cattan**, et **Maurice Schneider**, présentée par M. Léon Binet.

Un patient leucémique en phase évolutive et résistant à la plupart des produits chimiothérapiques, a subi une irradiation totale à la dose de 800 rad, précédée par l'administration pendant quatre jours de méthyl-nitro-imidazolyl-mercapto-purine. Il a reçu en transfusion la moelle osseuse de six donneurs. Son sang est, au septième mois, entièrement repeuplé par des globules rouges possédant les caractères antigéniques d'un des donneurs, et il présente une tolérance spécifique à l'égard d'un greffon de peau de celui-ci. Un syndrome secondaire sévère a compliqué cette greffe, mais a pu être contrôlé, et le patient est, sept mois après l'essai, en parfait état, sa leucémie étant en rémission complète.

Nous avons, en 1958, montré la possibilité de greffe transitoire de moelle osseuse allogénique chez l'Homme irradié *in toto* accidentellement ([1]) et, de 1959 à 1963 [([2]), ([3])], confirmé cette possibilité chez des patients leucémiques irradiés délibérément : les greffes réalisées furent soit relativement bien tolérées, c'est-à-dire compliquées d'un syndrome secondaire modéré, mais d'assez courte durée (environ trois mois) ([2]), soit compliquées d'un syndrome secondaire rapidement mortel ([3]).

Une récente expérience chez la Souris [([4]), ([5])] nous a montré l'intérêt d'utiliser un mélange de moelle de plusieurs donneurs : la fréquence de la restauration myéloïde et celle du syndrome secondaire sont, en pareil cas, proches de celles qu'on observe, pour un même nombre de cellules transfusées, avec la moelle du donneur le plus proche pour l'histocompatibilité; la raison en réside dans la sélection que fait spontanément le receveur du meilleur donneur, comme l'a montré l'étude de la tolérance spécifique liée au chimérisme [([4]), ([5])]. Ce sont ces observations qui ont dirigé le présent essai.

Il concerne un patient mâle, 26 ans, jamais transfusé, atteint depuis août 1961 de leucémie aiguë lymphoblastique. Il fut soumis, les 17 et 18 avril 1963, à une irradiation totale par le cobalt 60, à la dose de 800 rad (deux séances de 400), précédée par l'administration, pendant quatre jours, de méthyl-nitro-imidazolyl-mercapto-purine, à la dose de 300 mg/jour. Le 22 avril, son sang et sa moelle sont aplasiques. Le 23 avril, il reçoit par voie veineuse, 2 000 ml du mélange de sang et de moelle retirés en partie égale de six donneurs : son père (H), trois frères (D, M et P), sa mère (G) et sa sœur (F). Les relations d'histocompatibilité furent étudiées par les phénotypes érythrocytaires (tableau I) et par le test d'histocompatibilité que nous avons antérieurement proposé ([6]); ce test classait les donneurs dans l'ordre de proximité avec le receveur comme suit : P et H, M et F, D et G.

La restauration myéloïde fut annoncée par la réapparition de réticulocytes dans le sang, le 25 avril. Elle se compléta dans les dix premiers jours de mai. Dès les premiers jours de mai, un syndrome secondaire, très similaire à celui décrit dans les différentes espèces animales ([7]) apparut, qui comporta un amaigrissement important, des troubles digestifs, une érythrodermie desquamative, une hépatomégalie avec altération des taux

de divers enzymes sériques, une micropolyadénopathie (les ganglions se caractérisant histologiquement et cytologiquement par une absence de nodules lymphoïdes, une aplasie lymphocytaire et une prolifération des histiocytes à cytoplasme hyperbasophile, du type de ceux que nous avons décrits dans la réaction du greffon contre l'hôte ([8]), une miliaire tuberculeuse, une éosinophilie dépassant 50 % des cellules sanguines, une baisse du taux des diverses immunoglobulines sériques (γ, β 2A et β 2M). Un traitement symptomatique fut appliqué comportant l'izoniazide, la streptomycine, la Δ-1 cortisone (à doses variant de 10 à 25 mg jour), l'acide ε-amino-caproïque. Le 6 juillet, les principaux signes du syndrome secondaire avaient disparu. Le malade commençait à reprendre du poids et sortait de l'hôpital.

TABLEAU I.

Phénotypes érythrocytaires du receveur et des donneurs.

Receveur :	B. B....	O,	N/S,	P_1,	CcDee,	K −,	Kp (a −),	Le (a − b +),	Fy (a +),	Jk (a +)
Donneurs	H. B....	O,	N/S,	P_1,	CcDee,	K −,	Kp (a −),	Le (a − b +),	Fy (a +),	Jk (a +)
	D. B....	O,	N/S,	P_1,	CcDee,	K −,	Kp (a −),	Le (a − b +),	Fy (a +),	Jk (a −)
	M. B....	O,	N/S,	P_1,	CcDee,	K −,	Kp (a −),	Le (a + b −),	Fy (a +),	Jk (a −)
	P. B....	O,	N/ss,	P_1,	CCDee,	K −,	Kp (a −),	Le (a + b −),	Fy (a +),	Jk (a +)
	G. B....	O,	N/S,	P_1,	CCDee,	K −,	Kp (a −),	Le (a − b +),	Fy (a −),	Jk (a +)
	F. B....	O,	N/S,	P_2,	CCDee,	K −,	Kp (a −),	Le (a − b +),	Fy (a +),	Jk (a +)

Preuve de la greffe de moelle et tolérance spécifique liée au chimérisme. — Plusieurs types d'examens ont été faits pour tenter d'établir dans quelle mesure la restauration hématopoïétique est liée à la greffe des cellules transfusées.

a. L'étude du phénotype érythrocytaire actuellement présenté par le malade est exactement celui du donneur P : 100 % des globules rouges sont agglutinés par le sérum anti-*s* et par le sérum anti-Le (a+) ; aucun globule rouge n'est agglutiné par le sérum anti-*c* et par le sérum anti-S.

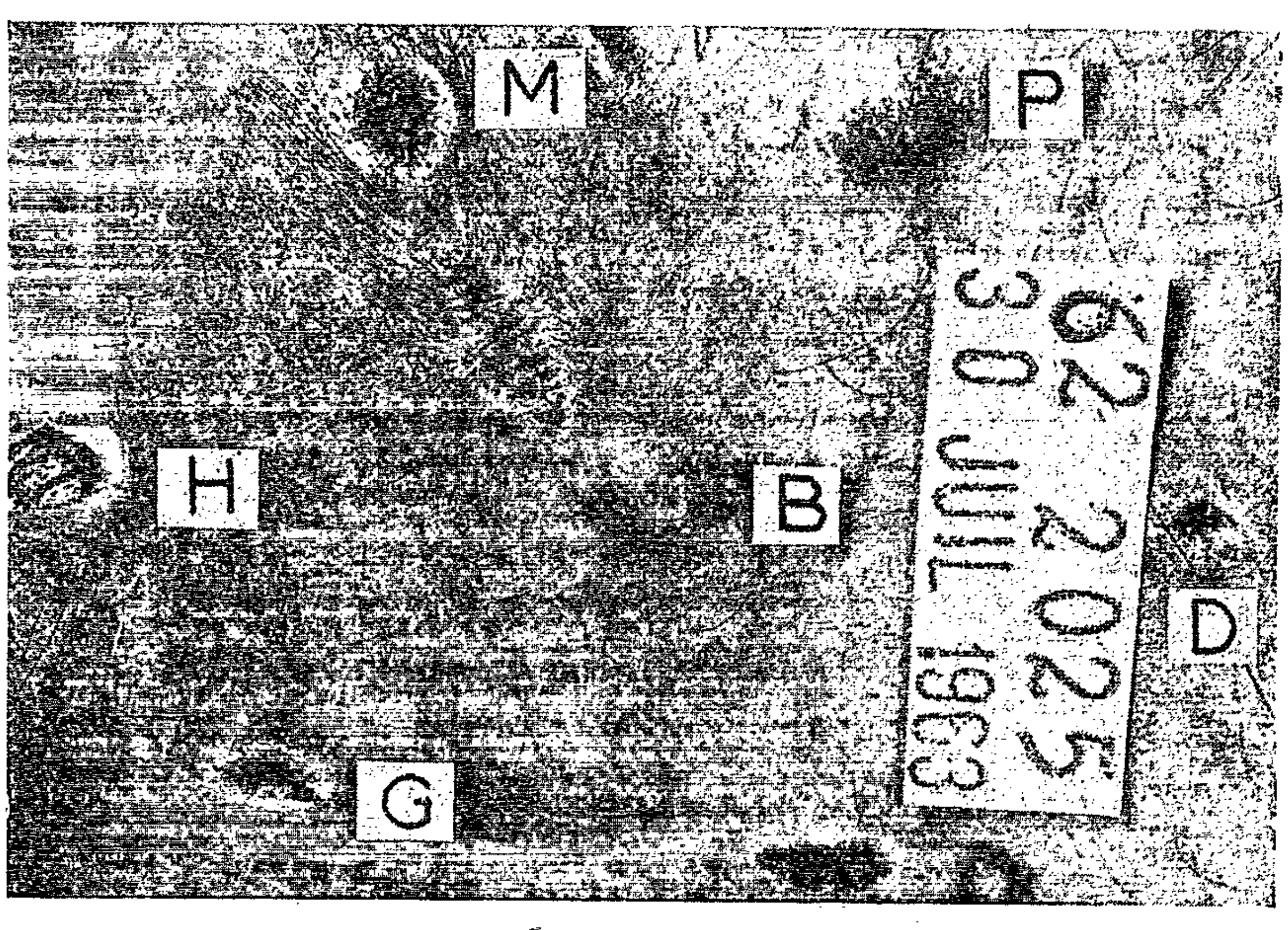


Fig. — Parfait état de greffon autologue (B) et du greffon de P. Les autres sont rejetés.

Le patient produit cependant également quelques cellules femelles, comme l'indique l'étude de la chromatine sexuelle des leucocytes : 0 à 4 % selon les examens des polynucléaires présentant des « drumstiks »; 7 à 41 % des mononucléaires des lobules hétérochromatiques; 3 % des mitoses montrent une formule chromosomique femelle.

La greffe porte donc essentiellement sur les cellules du donneur P, et très partiellement sur celles d'un des donneurs femelles.

b. L'étude de la tolérance liée au chimérisme va dans le sens de ces conclusions. On a, en effet, greffé au malade, le 6 juin 1963, un fragment de peau des différents donneurs de moelle et de lui-même. Malheureusement, celui d'un des donneurs femelles, F (sa sœur), a été arraché avec un pansement. L'évolution des autre greffons est de grand intérêt : celui de D a été éliminé au 15e jour, celui de M au 24e jour, celui de G au 28e jour, celui de H a tenu jusqu'au 60e jour. Le greffon autologue et celui de P, 5 mois après leur greffe, sont en parfait état (*fig.* 1), ce qui prouve l'existence d'une tolérance spécifique à l'égard de P, qu'il y a tout lieu d'attribuer au chimérisme hématopoïétique.

c. On remarquera que le donneur P, dont les cellules ont repeuplé la moelle du receveur, avait été classé comme le plus proche par le test d'histocompatibilité (9).

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) G. MATHÉ, H. JAMMET, B. PENDIC, L. SCHWARZENBERG, J. F. DUPLAN, B. MAUPIN, R. LATARJET, M.-J. LARRIEU et Z. DJUKIC, *Rev. franç. Ét. Clin. Biol.*, 4, 1959, p. 226.

(2) G. MATHÉ, J. BERNARD, L. SCHWARZENBERG, M.-J. LARRIEU, C.-M. LALANNE, A. DUTREIX, P. DENOIX, J. SURMONT, V. SCHWARZMANN et N. CÉOARA, *Rev. franç. Ét. Clin. Biol.*, 4, 1959, p. 675.

(3) G. MATHÉ, J. BERNARD, M.-J. DE VRIES, L. SCHWARZENBERG, M.-J. LARRIEU, C.-M. LALANNE, A. DUTREIX, J.-L. AMIEL et J. SURMONT, *Revue Hématol.*, 15, 1960, p. 115.

(4) G. MATHÉ, J.-L. AMIEL, M. MATSUKURA et A.-M. MÉRY, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3480.

(5) G. MATHÉ, J.-L. AMIEL, M. MATSUKURA et A.-M. MÉRY, *Brit. J. Hæmatol.* (sous presse).

(6) M. MATSUKARA, A.-M. MÉRY, J.-L. AMIEL et G. MATHÉ, *Transplantation*, 1, 1963, p. 61.

(7) G. MATHÉ et J.-L. AMIEL, *La greffe. Aspects biologiques et cliniques*, Masson, Paris, 1962.

(8) J.-L. BINET et G. MATHÉ, *N. Y. Acad. Sc.*, 99, 1962, p. 246.

(9) Travail accompli avec l'aide du Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses, Contrat n° 5262/r, et du National Institute of Health, Bethesda (U. S. A.), contrat n° CA/05/703/03.

(*Service d'Hématologie de l'Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine et Centre de Recherches cancérologiques et radiopathologiques de l'Association Claude-Bernard, Hôpital Saint-Louis, Paris.*)

CANCÉROLOGIE. — *Transformation* in vitro *de cellules embryonnaires de Rat infectées avec le virus du sarcome de Rous du Poulet* (*souche de Bryan*). Note (*) de Mme **Lilly Rothschild** et M. **Henri Febvre** (1), présentée par M. Robert Courrier.

En infectant des cellules d'embryon de rat avec des préparations de virus du sarcome de Rous du poulet dérivées de la souche de virus de W. R. Bryan, nous observons la transformation *in vitro* des cellules normales en cellules cancéreuses capables de provoquer, chez le rat nouveau-né, des tumeurs par greffe sous-cutanée. Ces tumeurs ne contiennent plus de virus sous leur forme infectieuse pour le poulet. Mais, par contre, si nous leur associons des cellules de poulet ou si nous les irradions, nous pouvons alors les greffer sur le poulet. Les tumeurs de poulet que nous obtenons ainsi contiennent, elles, le virus de Rous.

Nous savons depuis déjà quelques années que le virus du sarcome de Rous du poulet est capable de provoquer des tumeurs chez les Mammifères (rats, souris, hamsters, lapins et tout récemment primates [(2), (3), (4)]. Mais jusqu'ici ces tumeurs n'ont été observées que par inoculations directes à l'animal, en employant des souches de virus bien particulières (souches de Schmidt-Ruppin et de Zilber).

Avec le virus de la souche de Bryan, qui ne provoque que très rarement des tumeurs chez les Mammifères (5), il est possible, grâce à la culture de tissu, de passer la barrière d'espèce considérée jusqu'à présent comme infranchissable entre les Oiseaux et les Mammifères.

Dans nos expériences, deux souches de cellules normales d'embryon de rat (Wistar Wag de Gif-sur-Yvette) ont été mises en culture par trypsination en couches monocellulaires : l'une a été infectée au bout de 20 mois (80 repiquages), l'autre au bout de 4 mois (20 repiquages) avec 1 à 10 P. F. U. de virus du sarcome de Rous (souche NCI, Bryan CT 858). Le titre du virus entretenu sur membrane chorioallantoïde était de 5.10^8 P. F. U./ml. Les repiquages des cultures sont faits toutes les semaines.

Dans ces conditions, le titre du virus décroît rapidement et, au bout de 8 jours, il n'y a pratiquement plus de virus infectieux dans les cellules et le milieu de culture. Par contre, nous avons observé après six à huit repiquages des modifications dans la culture infectée par rapport à la culture témoin : les cellules d'aspect fibroblastique cèdent la place à des cellules arrondies, de grande taille, vacuolisées et présentant parfois plusieurs noyaux. Ces cellules sont souvent disposées en couronne ou en foyer.

Nous avons essayé de greffer ces cellules transformées au rat nouveau-né. Au 10e repiquage, l'inoculation dans la région dorsale de 3 à 5.10^5 cellules, pratiquée à deux reprises, à 24-48 h d'intervalle, a provoqué à 88 % des animaux une tumeur maligne au point d'inoculation.

Comme contrôle, nous avons inoculé le milieu de culture et les cellules normales. Ces expériences, pratiquées pendant toute la durée du travail dans les mêmes conditions expérimentales, ont été constamment négatives. En outre, le virus employé pour infecter les cellules a été inoculé directement au rat nouveau-né. Nous avons obtenu dans ces conditions une tumeur sur 40 animaux inoculés avec 10^6 P. F. U. par animal.

Les tumeurs provoquées par inoculations des cellules transformées *in vitro* sont greffables en série au rat nouveau-né et au rat adulte. 369 rats nouveau-nés ont été greffés, 335 ont présenté des tumeurs et 23 ont été perdus par cannibalisme, soit 95 % de résultats positifs. La période d'incubation de 28 jours au premier passage diminue et atteint 7 à 10 jours à partir du 6e passage. Nous observons parfois des kystes hémorragiques et des métastases péritonéales.

L'examen microscopique, pratiqué par le Docteur Vermès, met en évidence des cellules d'aspect souvent polygonal et parfois fusiforme, tassées les unes contre les autres. Certaines cellules volumineuses sont bi- ou plurinucléées, et présentent quelques monstruosités nucléaires. Les mitoses sont fréquentes.

La tumeur du rat peut être mise en culture. Les cellules explantées rappellent par leur aspect celles de la culture d'embryon de rat infectée avec le virus du sarcome de Rous. Greffées au rat nouveau-né elles provoquent des tumeurs dans 96 % des cas.

Les cellules tumorales, intactes ou broyées au Virtis, provenant de l'animal ou des cultures de tissus, ne provoquent pas de lésion « pocks » sur la membrane chorioallantoïde de l'œuf embryonné, pas plus qu'elles ne donnent de tumeurs lorsqu'elles sont directement inoculées au poussin sensible de race Leghorn.

Afin d'éliminer la possibilité d'une contamination éventuelle du virus ou des cellules de rat avec le « rat virus » de Kilham ou avec le virus du polyome infectieux de la souris, nous avons procédé à deux sortes de contrôles :

a. Inoculation par voie intracérébrale d'un broyat de tumeur, de rein, de foie à des hamsters nouveau-nés. Trois passages aveugles avec le foie et le rein ont été pratiqués à 5 jours d'intervalle. Les animaux n'ont pas présenté de tumeurs ni d'autres signes pathologiques et leur mortalité a été nulle ([6]).

b. Réactions d'hémagglutination à 4°C avec des hématies de cobayes. Elles ont toutes été négatives, tant avec les tumeurs qu'avec le rein, le foie et les cultures ([7]).

Autant que nous puissions en juger par les expériences que nous avons pratiquées, les tumeurs de rat, les cultures d'embryon de rat normales ou transformées, et les cultures de tumeurs de rat ne contiennent donc pas de virus biologiquement infectieux, qu'il s'agisse du virus du sarcome de Rous du poulet, du virus du polyome ou du « rat virus » de Kilham.

Nous avons ensuite essayé de refaire le chemin inverse, c'est-à-dire de greffer la tumeur du rat au poussin. Pendant longtemps, nous avons essuyé des échecs, quelles que soient les quantités de cellules inoculées.

Nous avons alors, à chaque passage de la tumeur sur rat nouveau-né, ajouté des cellules d'embryon de poulet fraîchement trypsinisées, puis greffé les tumeurs de rat ainsi traitées au poussin nouveau-né. Au bout de deux semaines nous avons obtenu des tumeurs typiques de sarcome de Rous ; nous en avons également observées en greffant des tumeurs de rat irradié (4 000 r).

Ces tumeurs présentent histologiquement l'aspect d'un sarcome de Rous du poulet. Si nous broyons ces cellules, le surnageant obtenu après centrifugation, inoculé sur la membrane chorioallantoïde de l'œuf embryonné, donne des pocks et des tumeurs typiques.

Nous pouvons donc provoquer chez les Mammifères des tumeurs avec un virus que nous croyions jusqu'ici spécifique pour le poulet et les oiseaux voisins. Ceci a été déjà démontré *in vivo* avec certaines souches particulières du virus du sarcome de Rous, mais non avec la souche de Bryan.

Le virus du sarcome de Rous peut donc provoquer *in vitro* non seulement la transformation de cellules d'embryon de poulet, mais aussi celle de cellules d'embryon de Mammifères : dans le premier cas, la transformation est très rapide et les cellules élaborent continuellement des particules de virus actif. Dans le deuxième cas, la transformation ne se produit qu'au bout d'un délai beaucoup plus long et les cellules sont capables de greffer sur l'animal, bien qu'elles ne contiennent plus de virus infectieux.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) Avec l'aide technique de Mme Christiane Rudant et de Mlle Jacqueline Ranty.

(2) C. G. AHLSTRÖM, N. JONSSON et N. FORSBY, *Acta Pathol. et Microbiol. Scandin.*, suppl. 154, 1962, p. 127-129.

(3) L. A. ZILBER, *J. Nat. Cancer Inst.*, 26, 1961, p. 1295-1309.

(4) J. S. MONROE et W. F. WINDLE, *Science*, 140, 1963, p. 1415-1416.

(5) C. M. SOUTHAM, Communication personnelle.

(6) L. KILHAM, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 106, 1961, p. 825-829.

(7) B. E. EDDY, W. P. ROWE, J. W. HARTLEY, S. E. STEWART et R. J. HUEBNER, *Virology*, 6, 1958, p. 65-66.

(*Laboratoire de Cytobiologie*
de l'Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer,
Villejuif, Seine.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 4 DÉCEMBRE 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

CORRESPONDANCE.

M. **PAUL LÉVY** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Géométrie, par la mort de M. *Jacques Hadamard.*

MM. **SERGE BERNSTEIN**, Associé étranger, et **T. PEYOVITCH**, au nom de l'Institut Mathématique de Beograd (Yougoslavie), adressent leurs condoléances à l'Académie, à l'occasion de la mort de M. *Jacques Hadamard.*

L'Académie est informée du **CONGRÈS INTERNATIONAL DE PHYSIQUE NUCLÉAIRE** qui aura lieu à Paris en juillet 1964 à l'occasion du 30e anniversaire de la découverte de la radioactivité artificielle.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE**, conformément à l'article 59 du décret du 24 septembre 1960 concernant le personnel enseignant des Centres hospitaliers et universitaires, invite l'Académie à présenter un candidat à la Chaire de Génétique fondamentale de la Faculté de Médecine de Paris. (Renvoi à la Section de Médecine et Chirurgie).

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **ALBERT POLICARD** :

« *Les Brûlés* », *Études physiopathologiques et thérapeutiques* de M. ANDRÉ MONSAINGEON.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées et multicopiées de la Correspondance :

1° *Considérations d'un médecin sur les fresques médiévales de Serbie et de Macédoine* et *La contribution de Tesla à la médecine*, par M. D. GRMEK.

2° Expéditions polaires françaises, Missions Paul-Émile Victor : *Cryopédologie, étude des sols gelés*, par ANDRÉ CAILLEUX et G. TAYLOR.

3° Faculdade Nacional de Filosofia : Centro de Pesquisas de geografia do Brasil : *Application à la Géographie des méthodes d'étude des sables et des galets*, par ANDRÉ CAILLEUX et divers tirages à part de ses travaux.

4° *Les Schistes cristallins des Massifs du Grand Paradis et de Sesia-Lanzo (Alpes franco-italiennes)*, par ROBERT MICHEL.

5° *Contribution à l'étude pétrographique des pépérites et du volcanisme tertiaire de la grande Limagne*, par ROBERT MICHEL.

6° *L'Antibiogramme, Sensibilité et résistance des bactéries aux antibiotiques*, par Y. A. CHABBERT.

7° Documentation et information : *La classification décimale universelle* (C. D. U.), par RAOUL DUBUC.

8° *Utilisation des transistors*, par G. ROBERT.

9° *Principes et Méthodes pour l'établissement des barèmes de stérilisation des Conserves alimentaires*, par HENRI CHEFTEL et GEORGES THOMAS.

10 Monographies de météorologie : *Rayonnement solaire et échanges radiatifs naturels, Méthodes actinométriques*, par CHRISTIAN PERRIN DE BRICHAMBAUT.

11° Berner Beiträge zur Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften : *Zellen und Gewebe in G. Valentins « Histiogenia comparata » von* 1835 *und* 1838, par ERICH HINTZSCHE.

12° Ciba Foundation : *The Royal College of Physicians of London : Portraits*, par DAVID PIPER.

13° Académie des Sciences d'U. R. S. S. : Section de Sibérie, Institut d'énergétique : *Pirogenetitcheskoe Okouskovanie ougleï Irkoutskogo basseïna (Pyrogénation du charbon du bassin d'Irkoutsk)*, par ALEKSANDR LAVROVITCH PEREPELITSA.

14° Université de Moscou : Biologo-potchvennyï Fakoul'tet : *Eksperimental'nyï morfogenez (Morphogenèse expérimentale)*.

15° Id. : *Tchislennye metody v Gazovoï dinamike (Méthode de calcul dans la dynamique des gaz)*, par G. S. ROSLJAKOVA et L. A. TCHOUDOVA.

16° Id. : *Metody issledovanija teplovogo dvijenija molekoul i stroenija kidkosteï (Méthode de recherche du mouvement thermique des molécules et de la structure des liquides)*, par MIKHAIL JA IVANOVITCH CHAKHPARONOV.

17° Académie des Sciences de Géorgie : Institut de botanique : *Pol ou Rasteniï (Le sexe des plantes)*, par LEVAN IVANOVITCH DJAPARIDZE.

RENOUVELLEMENT ANNUEL DU BUREAU ET DES COMMISSIONS ADMINISTRATIVES.

A l'unanimité des suffrages exprimés :

M. **JACQUES TRÉFOUËL** est élu vice-président pour l'année 1964.

MM. **ALBERT CAQUOT** et **LOUIS FAGE** sont réélus Membres des Commissions administratives.

A 15 h 25 m, l'Académie se forme en Comité Secret.

COMITÉ SECRET.

A la suite de diverses délibérations concernant la participation des membres de l'Académie aux Comités du Conseil national de la Recherche scientifique, l'Académie [1] adopte le vœu suivant qui sera transmis au Gouvernement :

« L'Académie des Sciences,

« légalement intéressée par tout ce qui concerne la Recherche scientifique et fière du rôle qu'y jouent ses Membres,

« émue par la diminution du nombre de ses Membres nommés au Comité national de la Recherche scientifique lors du dernier renouvellement,

« émet le vœu que M. le Ministre de l'Éducation nationale veuille bien la consulter sur toute mesure nouvelle qui pourrait être envisagée dans ce domaine, en particulier sur celles qui concerneraient la composition du Comité national de la Recherche scientifique. »

La séance est levée à 16 h 40 m.

R. C.

[1] Séance du 25 novembre 1963.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MESURE. INTÉGRATION. — *Métrique sans topologie. Espaces dénombrablement mesurables, où la mesure de tout voisinage est infinie.* Note (*) de M. **Arnaud Denjoy**.

La construction d'un tel espace avait été préparée dans la Note précédente. Dans cet exemple, la définition dogmatique de la fonction mesurable se montre fausse. Application linéaire partielle de cet espace.

Je rappelle les notations de ma Note précédente ([1]) : cubes c_n, C_n; rang r de c_n^r; listes F_n, F des c_n^1 ou d_q; F (c_k^l) des d_q (c_k^l); λ_n, λ des θ_n; χ_n et X des $\varkappa_n$. Projections $\nu(c_n^1)$ ou ν_q et $\nu(c_k^l)$.

1. Construction de l'espace V_0. — Désignons par T_0 le trièdre $Oxyz$, par D_0 l'axe des x, par $s(h, D_0)$ ($h > 0$ indépendant) la surface

$$y = d\cos x, \qquad z = d\sin x, \qquad d = \frac{hr}{1+x^2}, \qquad -1 < r < 1, \qquad -\infty < x + \infty.$$

$s(h, D)$ a une aire finie $\sigma(h) = a[s(h)]$, sensiblement proportionnelle à h pour $h < 1$, à h^2 pour $h > 1$; $s(h, D_0)$ ne peut avoir en commun avec des surfaces analogues $s(h', D)$, D étant une droite où une origine a été choisie, que des arcs analytiques, donc d'*aire nulle*, à la condition que D ne soit pas identique à D_0. D'autre part, toute famille *partout dense dans* U_3 de *droites* parallèles à une même direction quelconque, coupe $s(h, D_0)$ en un ensemble partout dense sur $s(h, D_0)$.

Les points $M_i(0, y_i, z_i)$, où y_i et z_i sont rationnels sont en infinité dénombrable. Soit $s(h_i, D_i)$ la translation de $s(h_i, D_0)$ amenant O en M_i. La série $\sum \varepsilon_i$ ayant pour somme h, nous faisons $h_i = \varepsilon_i$. L'ensemble des $s(\varepsilon_i, D_i)$, soumis à deux rotations de $\pi/2$, l'une autour de Oy, l'autre autour de Oz, nous donne un ensemble $S(h, T_0)$, d'aire comparable à $3\sigma(h)$ et qui contient toutes les parallèles aux axes, ayant leurs deux coordonnées fixes rationnelles. Enfin, *dans tout* c_n, l'aire de $c_n . S(h, T_0)$ *est positive.*

Étoffons cet ensemble $S(h, T_0)$.

Énumérons en une suite Ω les points N_i ayant leurs trois coordonnées rationnelles. D'autre part, la suite (Δ) énumérant les droites $\Delta(a_1, a_2, a_3)$ issues de O et rationnelles dans T_0 (a_1, a_2 et a_3 entiers irréductibles; $|a_1 a_2| + |a_2 a_3| + |a_3 a_1| \geqq 1$; $a_3 \geqq 1$, ou $a_3 = 0$ et $a_1 \geqq 1$); Δ_k, Δ_j, Δ_l ($k < j < l$) deux à deux orthogonales ($|a_{i,k}| + |a_{i,j}| \geqq 1$, $i = 1, 2, 3$)

et de moindres rangs k, j, l non encore utilisés, forment un trièdre τ_r, élément d'une suite Θ. Chaque Δ est arête d'un τ_r et d'un seul.

Dès lors rapprochons pour le même entier n, l'énumération F'_n des cubes c_n formant C_n et l'énumération χ_n des couples $\varkappa_n$ de pseudo-carrés sphériques θ_n de la suite λ_n sur Σ. Dans chacun des c_n nous plaçons autant de points N_i qu'il y a de $\varkappa_n$ dans χ_n. Chacun de ces N_i devient le sommet d'un T_i parallèle à un τ_r qui lui est propre, de façon que tout couple $\varkappa_n$ de χ_n soit rencontré en les θ_n constituant ce $\varkappa_n$ par deux des arêtes d'un τ_r parallèle à un T_i. Pour le choix des N_i et des triètres τ_r correspondants, nous prenons toujours dans les énumérations Ω, Θ les éléments nouveaux de moindre indice i, r. Opérant ainsi pour toutes les valeurs de n, en associant chaque c_n du groupe F'_n au groupe χ_n des $\varkappa_n$, nous utilisons tous les N_i de Ω, tous les τ_r de Θ, chacun une fois et une seule.

Pour tout voisinage ω de tout point N de U_3, l'ensemble des N_i est partout dense dans ω et l'ensemble des couples de direction des arêtes des T_i ayant pour sommets ces N_i est partout dense dans l'espace des couples de directions rectangulaires de U_3.

On forme les S (ε_i, T_i). Leur réunion sera l'espace V_0 (h, T_0), soit V_0 (h), où déjà l'application du théorème de Vitali est intéressante. L'aire $a\,[V_0\,(h)]$ est finie, sensiblement proportionnelle à h (si $h < 1$). L'aire de tout $c_n . V_0(h)$ est positive. V_0 contient toutes les droites ayant leur équation rationnelle dans le trièdre T_0 et chacune est l'axe d'un feuillet s (h', D). La distance de deux points M, M′ dans V_0 est égale au segment MM′, même si la droite MM′ n'est pas rationnelle, auquel cas ce minimum n'est pas atteint.

Les espaces V_m *et* V. — Soit un ensemble dénombrable de points $I_m (m \geq 1)$, partout denses dans U_3, I_m étant sommet d'un trièdre $T'_m (I_m x_m y_m z_m)$ dont les directions d'arêtes s'obtiennent en imprimant à T_0 les rotations $m\alpha$, $m\beta$, $m\gamma$ successivement autour de Ox, autour de la nouvelle position de Oy, autour de la dernière position de Oz; α, β, γ sont supposés irrationnels et tels que les directions rationnelles par rapport aux divers T'_m soient toutes distinctes et irrationnelles par rapport à T_0.

Nous formons $V_m = V_0\,(h_m, T'_m)$; $a_m = a\,(V_m)$ est au moins sensiblement proportionnel à h_m. Si l'on admet qu'il en est ainsi pour tous les $c_m \subset C_m$ (ils sont en nombre 8^{2m+1}), soit $8^{-m} \upsilon_m$ le minimum de $a\,(c_m . V_0)$ pour ces divers c_m. Si $I_m \in C_k - C_{k-1}$, nous prenons $h_m = \upsilon_m^{-1}$ si $k < m$ et $h_m = \upsilon_{k+1}^{-1}$ si $k \geq m$. Alors quel que soit $k \geq m$ et $c_m \subset C_n$, sensiblement $a\,(c_m . V_k) \geq 8^{-m}$.

c_m est traversé par des faisceaux partout denses de droites parallèles à toute droite rationnelle par rapport à T'_m. Chacune de ces droites est l'axe d'un feuillet s $(\varepsilon_j h_m, D)$, dont c_m découpe une portion.

L'espace V sera $\sum V_m$. Il est dénombrablement quarrable, mais d'aire infinie (comme l'axe des x est dénombrablement mesurable, mais de

longueur infinie). Seulement l'aire $a(c_n.\mathrm{V})$ est infinie pour tout c_n. Les $s(h', \mathrm{D})$ composant V s'énumèrent en une suite s_n réduite à

$$s'_n = s_n - s_{n'} \sum_{i<n} s_i;$$

$s_n - s'_n$ est la réunion d'un nombre fini d'arcs analytiques; $a(s'_n) = a(s_n)$. Soit $\mathrm{V}'_m = \sum s'_n$ pour $s_n \subset \mathrm{V}_m$; $a(\mathrm{V}'_m) = a_m$, et tout point de V appartient à un V'_m et à un seul.

2. Intégrale et fonctions mesurables dans V. — V est distancié, V est topologique, par la topologie de U_3; V a des ensembles ouverts, parties de V situés dans ceux de U_3; V a des ensembles fermés, et d'abord ceux que portent un nombre fini de $s(h', \mathrm{D})$. On peut définir la continuité d'une fonction d'un point variable dans V.

La série $\sum u_m\ (u_m > 0)$ étant convergente, soit $f(\mathrm{M})$ égal à $u_m a_m^{-1}$ sur V'_m; f est définie en tout point de V. On s'exclurait de la communauté des mathématiciens en refusant de reconnaître, avec le sens donné aux mots par Lebesgue : 1° l'intégrabilité de f sur V, avec la mesure $a(\mathrm{E})$, et l'égalité $\int_{\mathrm{V}} f\,da = \sum u_m$; 2° le caractère de *fonction mesurable* à f, quand tout ensemble $0 < a < f < b$ (a et b indépendants) est mesurable. Or, si $e \subset \mathrm{V}$, avec $a(e) < \infty$, il n'existe pas de fonction k_e continue dans V et telle que $f - k_e = 0$ en tout point M_0 de $\mathrm{V} - e$. En effet, soit c_n contenant M_0; $a(c_n.\mathrm{V}'_m)$ surpassant 8^{-n}, dès $m \geqq n$ et les V'_m étant disjoints, le nombre des $c_n.\mathrm{V}'_m$ inclus dans $c_n.e$ est fini. Donc, tous les V'_m à partir d'un rang $n + p$ ont des points dans $c_n.(\mathrm{V} - e)$, où $k_e = f$. D'après $f = u_m a_m^{-1}$ sur V'_m, le minimum de k_e au point M_0 est zéro; k_e est discontinu en tout point de $\mathrm{V} - e$; *f n'est pas mesurable au sens des dogmatiques.*

Si $f(-1)^n = n + \sin(x + y + z)$ sur V'_n, l'ensemble

$$-\infty < a < f < b < \infty$$

a une aire déterminée finie pour tout couple a, b; f est mesurable. Or en tout point de $\mathrm{V} - e$, la fonction k_e aura l'oscillation infinie. Elle est discontinue. Cette fonction, non mesurable au sens des dogmatiques, est, comme la précédente de classe 2 dans U_3 si $f = 0$ dans $(\mathrm{U}_3 - \mathrm{V})$.

Je ne sais quels espaces supragénéraux, superabstraits de mesures, de fonctions, vise cette définition, effaçant celle qu'impose l'intégrale. En tous cas, cette nouveauté se montre déjà fausse dans l'humble espace cartésien à trois dimensions, avec la pauvre mesure euclidienne des aires. Mais la raison doit capituler devant l'argument d'autorité.

J'ai toujours insisté sur la différence de nature des propriétés métriques et descriptives (topologiques) pour les fonctions et les ensembles. Pour ces dernières, la notion de densité joue un rôle capital; Cantor, Borel, Baire, Lebesgue, et moi-même à leur suite, entendions ce caractère dans un même sens, dont l'excellence était prouvée par les succès dans les applications. L'école a balayé cela comme le reste. Elle a posé une nouvelle définition

d'après laquelle l'ensemble des milieux des intervalles contigus à un ensemble parfait linéaire est dense « par rapport » à ce dernier. Cette notion ne vaut pas un haussement d'épaules. Je crois que les équations différentielles, aux dérivées partielles, intégrales, où les variables sont numériques ne cesseront jamais de jouer un grand rôle. Elles posent des problèmes aux limites relevant de la théorie des fonctions de variables réelles. Les disciples des dogmatiques sont à la fois condamnés à ne rien comprendre à cette théorie, et assurés par leurs maîtres de la dominer de très haut.

Sous la conduite de Lusin, génial continuateur de Borel, Baire, Lebesgue, les mathématiciens soviétiques ont longtemps demandé (et peut-être continuent-ils encore) leur éducation de base à ces trois Français et à leur lignée. Ils se sont épargné les ignorances fondamentales, inspiratrices de hardiesses triomphantes d'abord, s'effondrant ensuite. Je doute que les conceptions des dogmatiques jouissent d'une grande estime auprès de l'école de Moscou, récemment et justement honorée, en la personne de son grand représentant Kolmogoroff, de l'un des prix Balsan, dont le prestige égalerait celui des prix Nobel si les noms des lauréats, au lieu de rester ignorés, étaient publiés, notifiés à l'univers, comme l'Académie suédoise procède pour les siens.

3. Le théorème de Vitali dans l'espace V. — L'espace V nous permettra de faire saisir toute la portée du théorème de Vitali. Appliquant V_0, puis les V_m et V sur l'axe des nombres L, où la longueur l est euclidienne, de façon que $a(E) = l(e)$ si $E \subset V$ correspond à $e \subset L$, les γ de V correspondront à des intervalles de L, en sorte que toutes les hypothèses du théorème sont satisfaites. Mais nos γ se composeront d'une infinité d'éléments disjoints, s'accumulant pour certains dans toutes les directions de l'espace, et pour tous à la totalité des trois faces étrangères d'une infinité de cubes c_n. Il apparaîtra bien que le champ d'application du théorème général de Vitali dépasse le cas du parallélépipède rectangle à côtés dans un rapport borné.

Application linéaire de V_0. — Nous appliquerons V_0 sur ρ_0 $(0 < t < l_0)$, *et de la même manière* V_m sur ρ_m $(0 < t < l_m)$, l_m étant $a_m = a(V_m)$. Occupons-nous de V_0.

Les principes de notre construction seront les suivants :

1° *Tout* c_n *de* U_3 *sera représenté sur* ρ_0 *par un intervalle* $\alpha\beta$ *de longueur* $\beta - \alpha = a(c_n . V_0)$ (qui est positive);

2° Pour obtenir une correspondance déterminée entre les points de U_3 et ceux de ρ_0, *deux intervalles* $\alpha\beta$, $\alpha'\beta'$ *correspondant à deux cubes différents* c_n, c_m *seront sans extrémité commune.*

En conséquence, si un c_n^1 de premier rang identique à d_q dans l'énumération F, est représenté par $j_q^1(\alpha_{1,q}^0, \beta_{1,q}^0)$ de longueur $a_{1,q}^0 = a(d_q . V_0)$, les j_q^1 sont les intervalles contigus à un ensemble parfait totalement discontinu P_0^1 de longueur nulle, d'extrémités o et l_0.

De même, si c_n^i de rang i, est représenté par un intervalle $j_n^i(\alpha_{i,n}^0, \beta_{i,n}^0)$ de ρ_0 avec $a(c_n^i . V_0) = l(j_n^i)$, aux c_m^{i+1} de rang $i+1$ décomposant c_n^i et énumérés en les $d_q(c_n^i)$ dans la suite $F(c_n^i)$, il correspondra des intervalles j_q^{i+1} de longueur $a[d_q(c_n^i) . V_0]$ et contigus à un ensemble parfait totalement discontinu mince p_n^{i+1} ayant les mêmes extrémités que j_n^i.

3° *j étant un intervalle quelconque de ρ_0, contenant un point de P_0^1 (un point de p_n^{i+1})*, nous voulons que *les d_q* [les $d_q(c_n^i)$] *représentés par les contigus à P_0^1 (à p_n^{i+1}) situés sur j, s'accumulent à l'infini dans toutes les directions pour les cubes d_q [sur l'intégralité des trois faces étrangères de c_n^i pour les $d_q(c_n^i)$]*. Le type d'ordination des *points dyadiques* va nous y aider.

Énumérons en une suite (δ) les points dyadiques

$$\delta_r = (2h+1)\,2^{-m} \qquad (0 \leq h \leq 2^{m-1}-1\,;\; r = 2^{m-1}+h)$$

situés sur l'intervalle υ ($0 < u < 1$). D'autre part, soit (ν) l'énumération des points ν_q de la sphère Σ ayant son centre à l'origine, ν_q étant la projection radiale du centre de d_q.

Soit p un entier positif quelconque. Divisons υ en 2^p+1 intervalles égaux ζ_p et dans chacun d'eux (toujours dans l'ordre où l'énumération présente les nouveaux éléments) prenons 6.4^p points δ_r. Dans chacun des 6.4^p pseudo-carrés θ_p (fermés) divisant Σ, énumérés dans la suite λ_p, prenons un point ν_q. Le cube d_q lié à ν_q correspondra à un δ_r. Procédant ainsi pour chacun des 2^p+1 intervalles ζ_p, l'opération est achevée pour l'entier p. Nous l'effectuons pour toutes les valeurs de p. La condition 3° est ainsi remplie pour les c_n^1.

Pour les $d_q(c_n^i)$ nous considérons les projections $\nu_q(c_n^i)$ de leurs centres, radialement à partir du sommet de c_n^i sur le huitième de sphère Σ^+ ayant ce sommet pour centre. Σ^+ est divisé en 3.4^p quasi-carrés $\theta_p(c_n^i)$ énumérés en $\lambda_p(c_n^i)$. Dans un quelconque des ζ_p prenons 3.4^p points δ_r. Dans chacun des $\theta_p(c_n^i)$ prenons un point $\nu_q(c_n^i)$. A tout δ_r correspond un $d_q(c_n^i)$. Procédons ainsi pour chacun des 2^p+1 intervalles ζ_p, puis pour toutes les valeurs de p. La condition 3° est remplie pour les $d_q(c_n^i)$ [les $\nu(c_n^i)$ confondus géométriquement sur la diagonale de c_n^i, restent distincts dans l'énumération].

L'ensemble P_0. — Pour tout $i \geq 0$, nous définissons l'ensemble parfait P_0^{i+1}, situé sur le segment $\bar{\rho}_0$ et identique à p_k^{i+1} sur chaque intervalle j_k^i continu à P_0^i ($j_0^0 \equiv \rho_0$; P_0^0 est les deux points 0 et l_0); $P_0 = \sum P_0^i$ est mince, et partout dense sur ρ_0, puisque la longueur $a_{i,q}^0$ du contigu j_q^i de P_0^i tend vers zéro quand i croît.

Correspondance des points M *de* U_3 *et des points* t *de* $\rho_0 - P_0$. — Soit M dans U_3, $c_{s_i}^i$ ($i \geq 1$, $s_i \geq i-1$) la suite des c_n de rangs i croissants et contenant M; à $c_{s_i}^i$ correspond sur ρ_0 un contigu $j_{s_i}^i$ à P_0^i (à $p_{s_i}^{i+1}$). La fermeture $\overline{j_{s_i}^i}$ est intérieure à $j_{s_{i-1}}^{i-1}$. Donc les $j_{s_i}^i$ ont en commun un point t (évidemment unique) étranger à P_0.

Inversement, si $t \in \rho_0 - P_0$, t est intérieur à une suite $j_{s_1}^1$, $j_{s_2}^2$. A chacun de ces contigus correspond un $c_{s_i}^i$. La fermeture $\overline{c_{s_i}^i}$, disjointe des faces étrangères de $c_{s_{i-1}}^{i-1}$, est intérieure à ce dernier. Donc les $c_{s_i}^i$ ont en commun un point M.

Ainsi *la totalité de* U_3 *est représentée point par point dans* $\rho_0 - P_0$.

Je dis que, *si* $e \subset \rho_0 - P_0$ *est l'image de* $E \subset V_0 : l(e) = a(E)$. Nous englobons e dans un ensemble d'intervalles disjoints j_m situés sur ρ_0 et vérifiant $\sum l(j_m) < l(e) + \varepsilon$ ($\varepsilon > 0$ indépendant). P_0 étant partout dense sur ρ_0, on peut supposer que les deux extrémités de chaque j_m sont sur un même P_0^r. Dès lors chaque $j_m - j_m . P_0^r$ est une somme d'intervalles $\alpha_{r,k}^0$, $\beta_{r,k}^0$ représentant des cubes c_s^r de rang r. L'ensemble de ces cubes (pour un même r et tous les s utilisés, ensuite pour tous les r utilisés) contient E et simultanément :

$$\sum_r \sum_s a(c_s^r . V_0) = \sum l(j_m) \quad \text{et} \quad \geq a(E).$$

Donc $a(E) \leq l(e) + \varepsilon$. La relation $a(E) \leq l(e)$, appliquée aux complémentaires $E' = V_0 - E$, $e' = \rho_0 - P_0 - e$, associée à l'égalité

$$a(E) + a(E') = l(e) + l(e') = l_0 = a_0,$$

donne $a(E) = l(e)$. En conséquence, *si* $\Omega_0 \subset \rho_0 - P_0$ *est l'image de l'ensemble* $U_3 - V_0 : l(\Omega_0) = 0$.

$M(t)$ est continu en t sur $\rho_0 - P_0$; $t(M)$ est continu en M, sauf sur l'ensemble ϖ des plans $x_i = p.2^{-n}$ ($i = 1$, 2 ou 3; p, n entiers). Un plan coupe toute surface $s(h', D)$ suivant une ligne d'aire nulle. Donc *si* $\psi_0 = \varpi . V_0 : a(\psi_0) = 0$. Soit W_0 l'*image de* ψ_0 *sur* $\rho_0 : l(W_0) = 0$.

Notons

$$\Psi_0 = P_0 + \Omega_0 + W_0 \qquad \text{et} \qquad X_0 = \rho_0 - \Psi_0, \qquad \xi_0 = V_0 - \psi_0;$$

$l(\Psi_0) = 0$ et *la correspondance* $M \in \xi_0$ *et* $t \in X_0$ *est continue dans les deux sens.* Les ensembles parfaits se correspondent.

Les γ dans V_0 seront les homologues des intervalles j de ρ_0.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(Département de Mathématique, Institut Henri Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Théorie du neutrino et transformations $\mathcal{C}$, $\mathcal{P}$, $\mathcal{T}$ sur un espace-temps courbe.* Note (*) de M. **André Lichnerowicz** et Mme **Françoise Moret-Bailly.**

Champ des neutrinos sur un espace-temps courbe et construction des anti-commutateurs rigoureux correspondants, à partir des résultats d'une Note antérieure de l'un de nous (1). Description des transformations $\mathcal{C}$, $\mathcal{P}$, $\mathcal{T}$.

1. Soit V_4 un espace-temps muni d'une *orientation* ε, d'une *orientation temporelle* ρ et satisfaisant aux hypothèses suivantes :

a. La variété V_4 est supposée *globalement hyperbolique* : l'ensemble des chemins temporels joignant deux points x, x' de V_4 est toujours compact ou vide.

b. La variété V_4 admet une *structure spinorielle* : si $\mathcal{E}(V_4)$ est le fibré principal [de groupe structural le groupe de Lorentz L (4) homogène, complet] défini par les repères orthonormés y aux différents points de V_4, on peut déduire de $\mathcal{E}(V_4)$ *par extension* un fibré principal $\mathcal{S}(V_4)$ de groupe structural Spin (4) [revêtement d'ordre 2 de L (4)]; $\mathcal{S}(V_4)$ est dit le fibré des repères spinoriels z de V_4. On note p la projection de $\mathcal{S}(V_4)$ sur $\mathcal{E}(V_4)$.

Si $A = (A_\alpha^{\lambda'}) \in L(4)$ (2) on désigne par ε_A le signe de dét A, par ρ_A celui de $A_0^{0'}$; ε (resp. ρ) est défini, par rapport aux repères y de $\mathcal{E}(V_4)$, par une composante $\varepsilon_y = \pm 1$ (resp. $\rho_y = \pm 1$) telle que si $y = y'A$:

$$\varepsilon_y = \varepsilon_{y'}\varepsilon_A, \qquad \rho_y = \rho_{y'}\rho_A.$$

$\sigma = \varepsilon\rho$ est l'*orientation spatiale* correspondante. Les composantes d'un tenseur ou d'une orientation par rapport à un repère spinoriel z sont ses composantes par rapport à $y = pz$.

2. Soit $\{\gamma_\alpha\} = \{(\gamma_\alpha{}^a{}_b)\}$ un système de matrices de Dirac vérifiant

$$\gamma_\alpha\gamma_\beta + \gamma_\beta\gamma_\alpha = -2g_{\alpha\beta}\, e \qquad (\gamma^\alpha = g^{\alpha\beta}\gamma_\beta).$$

Il est commode d'adopter pour les γ_α un système de *matrices réelles.* On désigne par $\mathcal{S}_x$ l'espace des 1-spineurs $\psi = (\psi^a)$ contravariants en x, par $\mathcal{S}'_x$ celui des 1-spineurs $\varphi = (\varphi_a)$ covariants. Nous notons $\mathcal{C}$ la *conjugaison de charge*, application antilinéaire de $\mathcal{S}_x$ sur lui-même définie par $\psi \to \psi^c = \psi^*$ (3); $\mathcal{A}$ est l'adjonction de Dirac, application antilinéaire de $\mathcal{S}_x$ sur $\mathcal{S}'_x$ définie par $\psi \to \overline{\psi} = \rho\tilde{\psi}\beta$, où β est une matrice imaginaire pure, de carré e, vérifiant $\beta\tilde{\gamma}_\alpha = -\gamma_\alpha\beta$; $\mathcal{A}$ et $\mathcal{C}$ s'étendent naturellement à des tenseurs-spineurs arbitraires et anticommutent sur les 1-spineurs. Si ψ est à valeurs opérationnelles, on substitue à ψ^* le conjugué hermitien $\psi^\#$.

Soit ∇ l'opérateur de dérivation covariante correspondant à la connexion spinorielle [connexion sur $\mathcal{S}(V_4)$] canoniquement associée à la connexion

riemannienne de V_4; $\mathcal{A}$ et $\mathcal{C}$ commutent avec cet opérateur. De plus, si γ est le vecteur-(1, 1)-spineur défini par rapport aux éléments de $\mathcal{S}(V_4)$ par les matrices de Dirac, $\nabla\gamma = 0$.

3. Il existe une application biunivoque des formes de V_4 sur les (1, 1)-spineurs. A la forme élément de volume de V_4 correspond le (1, 1)-spineur

$$\lambda = \varepsilon\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3$$

qui dépend de l'orientation ε et vérifie

$$\lambda\gamma_\alpha + \gamma_\alpha\lambda = 0, \qquad \lambda^2 = -e.$$

Soit $\mathcal{B}$ (resp. $\overline{\mathcal{B}}$) l'automorphisme de $\mathcal{S}_x$ (resp. $\mathcal{S}'_x$) défini par

$$\mathcal{B}: \ \psi \to \lambda\psi, \qquad \overline{\mathcal{B}}: \ \varphi \to \varphi\lambda.$$

On vérifie facilement

$$\mathcal{C}\mathcal{B} = \mathcal{B}\mathcal{C}, \qquad \mathcal{A}\mathcal{B} = \overline{\mathcal{B}}\mathcal{A}.$$

$\mathcal{B}$ admet les valeurs propres $\pm i$ et $\mathcal{S}_x$ peut être décomposé en somme directe $\mathcal{S}_{x+} \oplus \mathcal{S}_{x-}$ de sous-espaces propres de $\mathcal{B}$ de dimension 2. Un élément de $\mathcal{S}_{x+}$ (resp. $\mathcal{S}_{x-}$) est appelé un spineur positif (resp. négatif). Si $\psi \in \mathcal{S}_x$, $\psi = \psi_+ + \psi_-$, où

$$\psi_+ = \frac{i + \mathcal{B}}{2i}\psi \in \mathcal{S}_{x+}, \qquad \psi_- = \frac{i - \mathcal{B}}{2i}\psi \in \mathcal{S}_{x-}.$$

Les résultats sont semblables pour $\overline{\mathcal{B}}$. Les applications $\mathcal{C}$ et $\mathcal{A}$ étant antilinéaires, changent le type des spineurs positifs ou négatifs.

4. Si ψ est un 1-spineur contravariant, φ un 1-spineur covariant, introduisons les opérateurs de Dirac

$$P\psi = \gamma^\alpha \nabla_\alpha \psi, \qquad \overline{P}\varphi = -\nabla_\alpha \varphi \gamma^\alpha,$$

ainsi que le bi-1-spineur de Dirac contravariant en x, covariant en x', défini par

$$\left\langle \Sigma^{\left(\frac{1}{2}\right)}(x, x'), \psi(x') \right\rangle = \psi(x).$$

Un champ de Dirac est défini par un 1-spineur contravariant ψ satisfaisant

$$(P - \mu)\psi = 0 \qquad (\mu = \text{Cte}). \tag{1}$$

L'adjoint de Dirac satisfait

$$(\overline{P} - \mu)\overline{\psi} = 0. \tag{2}$$

Désignons par $G^{(1/2)\pm}(x, x')$ les deux noyaux élémentaires de

$$(\Delta - \mu^2) = (P^2 - \mu^2),$$

c'est-à-dire les deux bi-1-spineurs distributions satisfaisant

$$(\Delta_x - \mu^2)\, G^{\left(\frac{1}{2}\right)\pm}(x, x') = \Sigma^{\left(\frac{1}{2}\right)}(x, x') \tag{3}$$

dont les supports sont, pour chaque x', respectivement dans le futur de x' et dans le passé de x'. Le propagateur associé à $(\Delta - \mu^2)$ est $G^{(1/2)} = G^{(1/2)-} - G^{(1/2)+}$. Celui associé aux opérateurs $(P - \mu)$ et $(\overline{P} - \mu)$ est le noyau :

$$S^{(\frac{1}{2})}(x, x') = (P_x + \mu)\, G^{(\frac{1}{2})}(x, x') = (\overline{P}_{x'} + \mu)\, G^{(\frac{1}{2})}(x, x')$$

qui vérifie

$$\overline{S}^{(\frac{1}{2})}(x', x) = - S^{(\frac{1}{2})}(x, x'), \qquad \overset{c}{S}^{(\frac{1}{2})}(x, x') = S^{(\frac{1}{2})}(x, x').$$

Si ψ est à valeurs opératorielles, l'anticommutateur correspondant est donné par

(4) $$[\psi(x), \overline{\psi}(x')]_+ = \frac{1}{i} S^{(\frac{1}{2})}(x, x').$$

Le tenseur canonique et le courant sont donnés par

$$T^{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\overline{\psi}\gamma^\nu \nabla^\mu \psi - \nabla^\mu \overline{\psi}\gamma^\nu \psi)_- - \mu(\overline{\psi}\psi)_-, \qquad J^\mu = i(\overline{\psi}\gamma^\mu\psi)_-.$$

La transformation $\mathcal{T}$ est définie par $\sigma \to -\sigma$ et, par suite, $\varepsilon \to -\varepsilon$. La transformation $\mathcal{C}$ est définie par $\rho \to -\rho$ et $i \to -i$. *Les équations de champ, les relations de commutation et le tenseur canonique sont invariants par* $\mathcal{C}$, $\mathcal{T}$ *et* $\mathcal{C}$. En ce qui concerne le vecteur J^μ, il est invariant par $\mathcal{T}$ et changé en son opposé par $\mathcal{C}$ et $\mathcal{C}$.

5. P change le type des spineurs positifs ou négatifs. *Si* $\mu = 0$, l'équation de Dirac

(5) $$P\psi = 0$$

est équivalente au système

(6) $$P\psi_+ = 0, \qquad P\psi_- = 0.$$

Des propriétés du bi-I-spineur de Dirac, il résulte

$$\Sigma^{(\frac{1}{2})}(x^+, x'^-) = \Sigma^{(\frac{1}{2})}(x^-, x'^+) = 0,$$

où les symboles + et — représentent les projections selon les types. On en déduit

$$G^{(\frac{1}{2})}(x^+, x'^-) = G^{(\frac{1}{2})}(x^-, x'^+) = 0$$

et, par suite,

$$S^{(\frac{1}{2})}(x^+, x'^+) = S^{(\frac{1}{2})}(x^-, x'^-) = 0.$$

De l'anticommutateur (4), on déduit par décomposition selon les types

(7) $$[\psi_+(x), \overline{\psi}_+(x')]_+ = \frac{1}{i} S^{(\frac{1}{2})}(x^+, x'^-), \qquad [\psi_-(x), \overline{\psi}_-(x')]_+ = \frac{1}{i} S^{(\frac{1}{2})}(x^-, x'^+)$$

ainsi que

(8) $$[\psi_+(x), \overline{\psi}_-(x')]_+ = [\psi_-(x), \overline{\psi}_+(x')]_+ = 0.$$

Nous obtenons ainsi deux champs indépendants de types positif ou négatif. Nous avons, par exemple, pour le courant J^{μ}_{+} correspondant à ψ_{+} :

$$J^{\mu}_{+} = i(\overline{\psi}_{+}\gamma^{\mu}\psi_{+})_{-} = \frac{i}{2}(\overline{\psi}\gamma^{\mu}\psi)_{-} - \frac{1}{2}(\overline{\psi}\lambda\gamma^{\mu}\psi)_{-} = J^{\mu}_{(1)} + J^{\mu}_{(2)}. \tag{9}$$

Par $\mathcal{C}$, J^{μ}_{+} est changé en $-J^{\mu}_{(1)} + J^{\mu}_{(2)}$ et par $\mathcal{P}$ en $J^{\mu}_{(1)} - J^{\mu}_{(2)}$. Par $\mathcal{T}$, J^{μ}_{+} est changé en son opposé et il en est de même pour $\mathcal{C}\mathcal{P}$. La représentation précédente des transformations $\mathcal{C}$, $\mathcal{P}$, $\mathcal{T}$ se prête aisément à une démonstration du théorème $\mathcal{C}\mathcal{P}\mathcal{T}$.

L'étude précédente conduirait à interpréter ψ_{+} et ψ_{-} comme correspondant respectivement à ν_e et $\overline{\nu}_{\mu}$, $\overset{c}{\psi}_{+}$ et $\overset{c}{\psi}_{-}$ à $\overline{\nu}_e$ et ν_{μ} [4], moyennant une écriture convenable des interactions faibles.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

[1] LICHNEROWICZ, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3742, dont nous conservons sensiblement les notations.

[2] Les indices grecs, ou indices tensoriels, prennent les valeurs 0, 1, 2, 3; 0 est l'indice temporel. Les indices latins a, b, ..., ou indices spinoriels, prennent les valeurs 1, 2, 3, 4. En repères orthonormés, la métrique a pour composantes $g_{\alpha\beta} = 0$ pour $\alpha \neq \beta$, $g_{00} = 1$, $g_{AA} = -1$ ($A = 1, 2, 3$).

[3] On note * la conjuguée complexe d'une matrice, $\sim$ son adjointe.

[4] Ici ν_e désigne le neutrino couplé à l'électron, ν_{μ} le neutrino couplé au muon. Une conversation sur ce sujet avec M. Louis Michel nous a été fort utile.

Collège de France.

CYTOLOGIE. — *L'ergastoplasme et la genèse des protéines dans le tissu adipeux royal du Termite à cou jaune.* Note (*) de M. **Pierre-P. Grassé** et Mme **Iran Gharagozlou.**

On sait depuis longtemps (1) que le tissu adipeux des femelles *fonctionnelles* de Termites n'a ni la structure, ni la composition chimique de celui des individus appartenant aux autres castes de la société. Il perd tout glycogène et contient un si petit nombre d'enclaves lipidiques (surtout chez les Termites supérieurs), qu'il ne mérite plus le qualificatif d'adipeux; mieux vaut le désigner simplement sous les termes de *tissu royal.*

Sa genèse a été décrite par Bonneville (2). S'il est vraisemblable que chez les grands Termites tropicaux (*Odontotermes*, *Bellicositermes*, par exemple), il puisse provenir en partie d'une métaplasie des cellules pariétales des trachées, il nous a paru que chez les Termites français (*Reticulitermes* et *Calotermes*), il résulte d'une transformation *in situ* du tissu adipeux ordinaire; la reine n'acquiert ce tissu, semble-t-il, que lorsqu'elle est nourrie par ses descendants.

La basophilie du tissu royal, dit aussi à colonnettes, en raison de la disposition en pile des cellules qui le composent, a été reconnue d'emblée par les anciens auteurs (1), confirmée par Bonneville (2) et par d'autres [(3), (4)].

Dans la présente Note, qui concerne le tissu royal du Termite à cou jaune (*Calotermes flavicollis*), nous précisons la nature de cette basophilie.

Chez la reine de *Calotermes flavicollis*, le tissu adipeux se présente sous forme de bandelettes ou colonnettes étroites, souvent repliées sur elles-mêmes, constituées de grandes cellules assez aplaties, à cytoplasme dense et fortement basophile.

Ce tissu après une longue fixation (plus d'une demi-heure) par une solution d'acide osmique à 2 % et tamponnée à pH 7,2 montre surtout des enclaves lipidiques et des vacuoles vides qui contenaient des protéines. On doit se rappeler que la fixation par l'acide osmique conserve particulièrement bien les composés lipoprotéiques mais dissout en grande quantité de nombreuses protéines. C'est surtout sur les coupes pratiquées dans des

Explication des Figures.

Planche I.

Fig. 1. — Tissu adipeux royal d'une reine néoténique. Ergastoplasme typique (G × 15 000 environ). *er*, ergastoplasme, *mi*, mitochondrie; *me*, membrane; *N*, noyau.

Fig. 2. — Aspect d'une cellule adipeuse chez une reine imaginale âgée; on distingue la double membrane cellulaire, les mitochondries auprès de cette membrane et les divers aspects de l'ergastoplase (G × 21 500 environ).

M. PIERRE-P. GRASSÉ et Mme IRAN GHARAGOZLOU.

PLANCHE I.

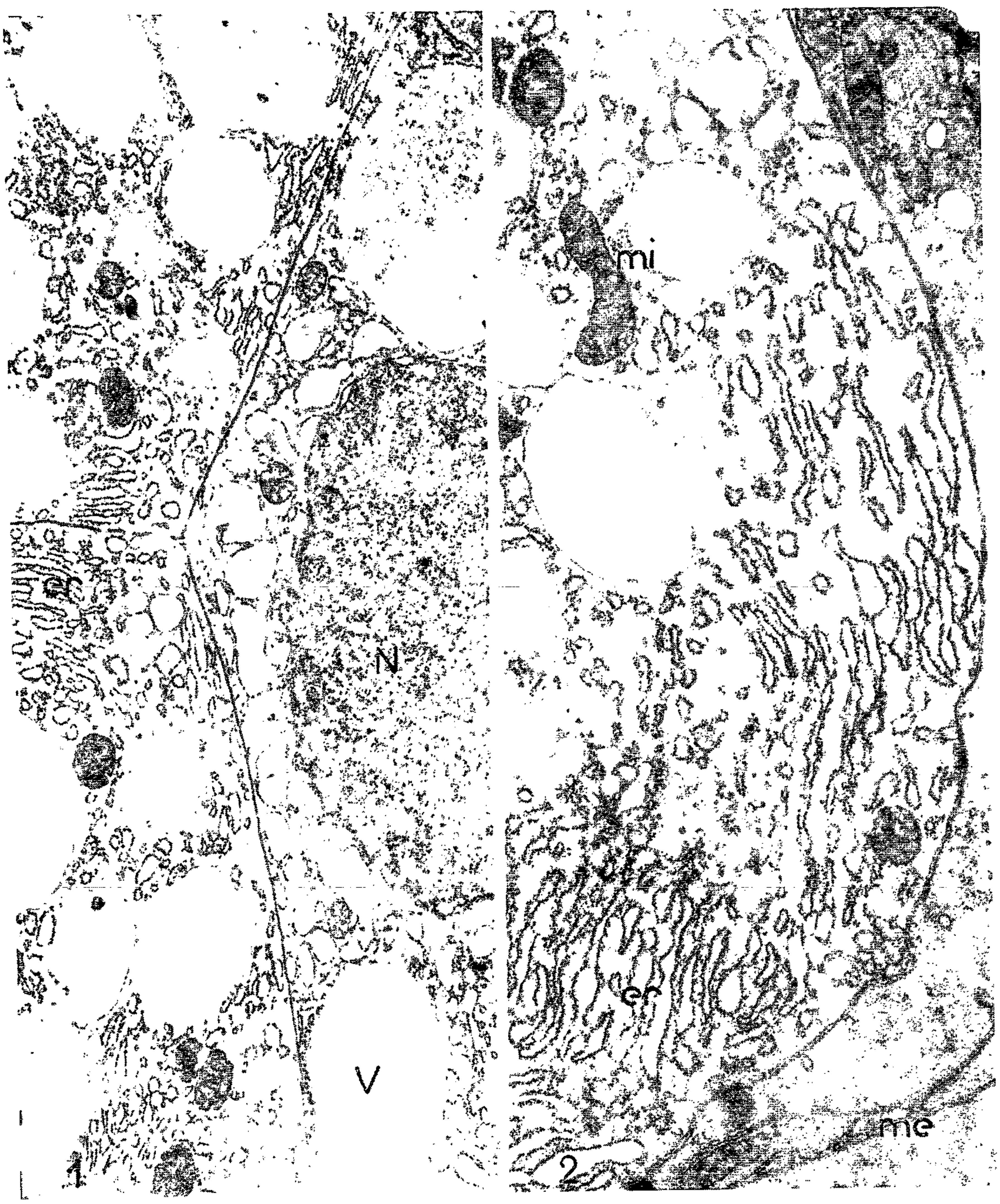


PLANCHE II.

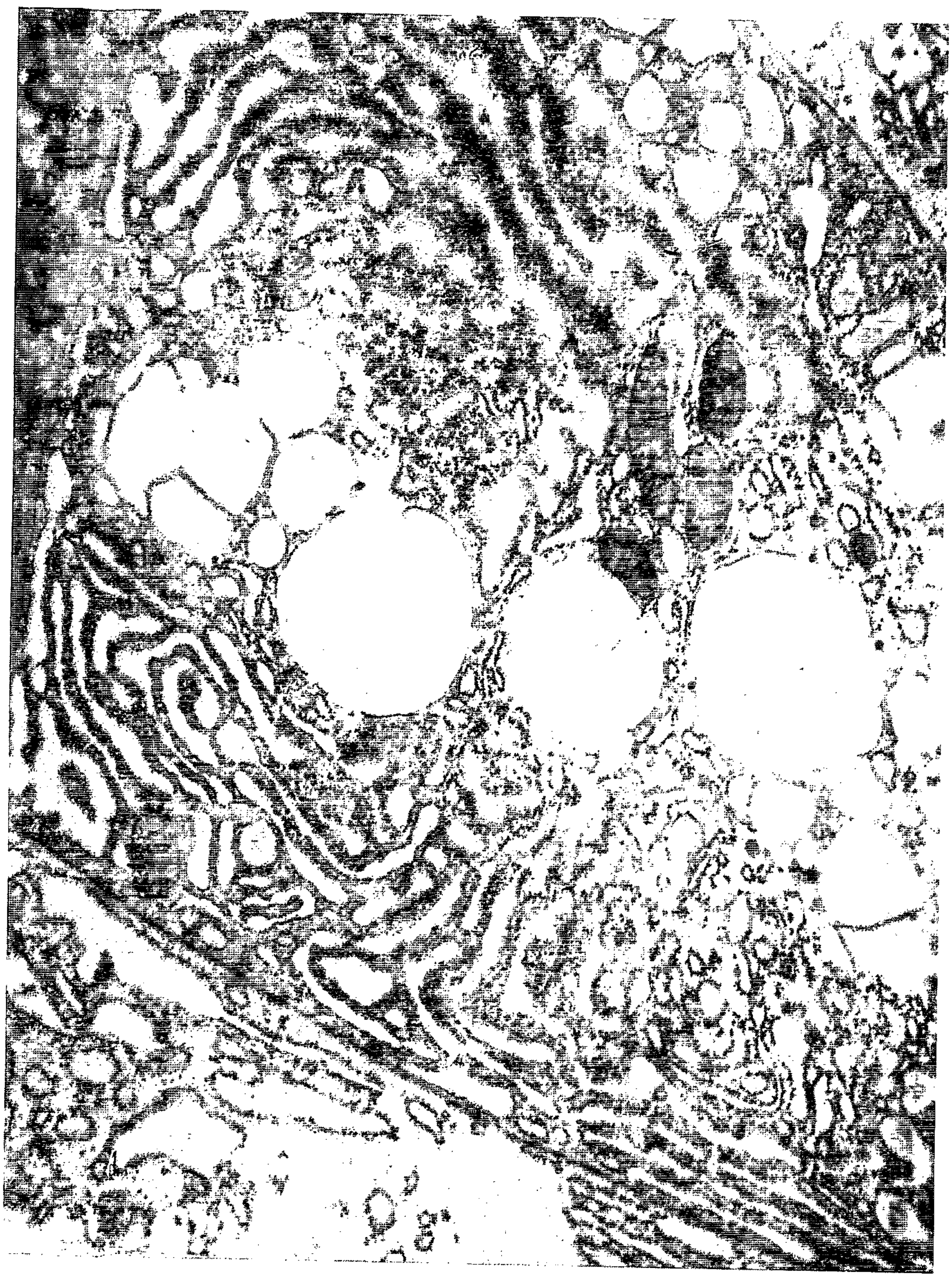


Planche II.

Fig. 3. — Tissu royal d'une reine imaginale âgée. Ergastoplasme extrêmement développé. Mitochondries contenant, en plus des cloisons, un ou deux grains opaques aux électrons. Vastes vacuoles probablement à contenu protéique. Surabondance de grains de Palade dont beaucoup sont libres dans le cytoplasme (G × 21 500 environ).

pièces dont le séjour dans le fixateur osmique n'a pas dépassé 10 mn que l'ergastoplasme apparaît dans toute son ampleur.

La membrane séparant deux cellules contiguës présente un double contour très net et forme une surface plane. Il n'en est pas ainsi pour les surfaces libres, en contact avec le sang, dans lequel elles baignent. La membrane se réfléchit alors dans le cytoplasme de la cellule du tissu royal et forme des cytomembranes très compliquées, délimitant des lobules, dans lesquels on trouve un abondant ergastoplasme.

L'ergastoplasme du tissu royal est fait de lamelles délimitant des espaces aplatis et saupoudrées extérieurement de grains de Palade (ribonucléine). Elles se superposent le plus souvent comme les feuillets d'un livre, surtout vers la périphérie de la cellule. Dans la profondeur du cytoplasme, les lamelles ergastoplasmiques se plissent plus ou moins. Dans certaines cellules, l'ergastoplasme délimite des espaces clairs que borne une ligne sombre, sur laquelle s'appliquent de petits grains. On se rend compte que tous ces espaces communiquent les uns avec les autres constituant une masse spongieuse et aussi que les lamelles y envoient des prolongements, cylindriques ou irréguliers.

Nous avons l'impression, mais non la certitude, que les grosses vacuoles à contenu protéinique communiquent avec des cisternæ ergastoplasmiques; certaines photographies (*fig.* 1, *pl.* I) donnent à penser que ces *cisternæ* deviennent, en se gonflant, les vacuoles à contenu protéinique.

En dehors des lamelles ergastoplasmiques et entre elles, on aperçoit, çà et là, des amas de granules qui ressemblent aux graines de Palade et qui contribuent à rendre le cytoplasme basophile.

Ainsi, alors que l'ergastoplasme dans le tissu adipeux des autres castes et dans celui de la reine au début de la fondation de la société est très pauvrement représenté, sinon absent, il prend, chez la reine âgée un développement considérable qui paraît tenir à deux causes :

1° à l'alimentation très riche en protides que les larves fournissent à la reine sous forme de salive (le roi la reçoit aussi mais en quantité moindre).

2° au stockage de protéines qui servent, au fur et à mesure des besoins, à la vitellogenèse au sein des œufs.

Ces particularités cytologiques attestent, à l'évidence même, les différences de métabolisme d'une caste à une autre et d'un sexe à un autre. Car les mâles des Termites inférieurs conservent un tissu adipeux qui ressemble à celui des larves âgées ou des pseudergates.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) N. HOLMGREN-KUNGL, *Svenska. Vet. Akad. Handl.*, 44, 1909, p. 1-215.

(2) P. P. BONNEVILLE, *Recherches sur l'anatomie microscopique des Termites* (*Thèse de Sciences*, Clermont-Ferrand, 1936).

(3) M. GABE et CH. NOIROT, *Bull. Soc. zool. Fr.*, 85, 1960, p. 376-382.

(4) I. GHARAGOZLOU, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 174 et 256, 1963, p. 2229.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie*
et *Laboratoire d'Évolution des Êtres Organisés*,
105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur une méthode d'approximations successives applicable à l'étude du problème de stabilité dans les cas critiques.* Note (*) de M. **Maurice Roseau**, présentée par M. Henri Villat.

On a dans une Note précédente ([1]) discuté une méthode permettant l'étude de la stabilité de la solution $x = 0$ du système différentiel

$$\frac{dx}{dt} = [A + \mu P(t) + \mu^2 R(t, \mu)]x, \tag{1}$$

où x est l'élément d'un espace vectoriel complexe X_n à n dimensions, $P(t)$, $R(t, \mu)$ sont des matrices continues périodiques de période T par rapport à t, μ est un paramètre positif petit, les valeurs propres de la matrice A étant à partie réelle négative pour les unes, nulle pour les autres.

Avec les notations de la Note ([1]), on a montré que $x = 0$ est pour $\mu > 0$ assez petit, solution asymptotiquement stable de (1), si les valeurs propres de certaines matrices $\mathcal{B}_{11}$, $\mathcal{B}_{22}$ qu'on a appris à construire sont toutes à partie réelle négative.

Cette Note a pour objet d'examiner comment résoudre ce problème s'il arrive que les valeurs propres des matrices $\mathcal{B}_{11}$, $\mathcal{B}_{22}$ soient à partie réelle négative ou nulle.

Nous reprenons l'équation (1) qu'on suppose écrite sous la forme

$$\frac{dx}{dt} = [A + \mu P_1(t) + \mu^2 P_2(t) + \ldots + \mu^m P_m(t) + \mu^{m+1} R(t, \mu)]x, \tag{2}$$

où les matrices $P_1, P_2, \ldots, P_m$, R sont toutes périodiques en t de période T indépendante de μ, et continues.

Désignant par $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_k$, $k \leq n$ les valeurs propres distinctes de A, on peut supposer sans restreindre la généralité du problème, comme cela a été établi dans ([1]), que $\lambda_j - \lambda_p \neq 0 \bmod (2\pi i)/T$, $j \neq p$. On effectue sur l'équation (2) une transformation du type

$$y = [I - \mu H_1(t) - \mu^2 H_2(t) - \ldots - \mu^m H_m(t)]x, \tag{3}$$

où $H_1, H_2, \ldots, H_m$ sont des matrices périodiques de même période T par rapport à t, qu'on cherche à déterminer par la condition que l'équation transformée de (2) par (3) soit de la forme

$$\frac{dy}{dt} = [A + \mu S_1 + \mu^2 S_2 + \ldots + \mu^m S_m + \mu^{m+1} O(t, \mu)]y, \tag{4}$$

$S_1, S_2, \ldots, S_m$ étant des matrices constantes, $O(t, \mu)$ une matrice bornée. Si ce problème a une solution, les systèmes (2) et (4) seront, pour μ assez petit, équivalents du point de vue du problème de stabilité.

Or on est ainsi conduit à un système d'équations différentielles récurrentes de la forme

$$\frac{dH_j}{dt} = AH_j - H_j A + Q_j(t) - S_j,$$

où la matrice $Q_j(t)$ périodique de période T est explicitement connue dès qu'on a calculé les matrices $H_r(t)$, S_r de rang $r < j$. Par les résultats de la Note (¹), on voit qu'on pourra toujours calculer les matrices S_j constante et $H_j(t)$ périodique de période T; on sait de plus, qu'à chaque étape du calcul, si $\tilde{S}_j$ est la solution définie dans (¹), on pourra prendre $S_j = \tilde{S}_j + AU_j - U_j A$, où U_j est une matrice arbitraire. Avec les hypothèses et notations de (¹), c'est-à-dire supposant que A ait deux valeurs propres imaginaires pures $i\omega_1$, $i\omega_2$, d'indice unité, mais d'ordres de multiplicité algébrique p et q, on effectue sur le système (4), simplement écrit

$$\frac{dx}{dt} = [A + \mu S_1 + \mu^2 S_2 + \mu^3 O(t, \mu)]x$$

la substitution $x = My$ qui mène à

$$\frac{dy}{dt} = [\mathcal{A} + \mu M^{-1} S_1 M + \mu^2 M^{-1} S_2 M + \mu^3 O(t, \mu)]y,$$

où $\mathcal{A}$ a la forme quasi diagonale de la Note (¹).

On pose

$$\tilde{\Sigma}_1 = M^{-1}\tilde{S}_1 M, \qquad \tilde{\Sigma}_2 = M^{-1}\tilde{S}_2 M,$$

de telle sorte que

$$M^{-1}S_1 M = \tilde{\Sigma}_1 + \mathcal{A}V_1 - V_1\mathcal{A} = \mathcal{B}, \qquad M^{-1}S_2 M = \tilde{\Sigma}_2 + \mathcal{A}V_2 - V_2\mathcal{A} = \mathcal{C},$$

où les matrices V_1 puis V_2 peuvent être choisies à notre convenance. En vérité, on les choisira, et cela est possible, de telle sorte que les blocs $\mathcal{B}_{kr}$, $\mathcal{C}_{kr}$ $(k, r = 1, 2, 3)$ délimités par les lignes de rang 1 à p, $p+1$ à $p+q$, $p+q+1$ à n et les colonnes de même rang, soient nuls pour $k \neq r$.

On introduit alors les matrices

$$\mathcal{L} = \begin{pmatrix} \mathcal{B}_{11} & 0 \\ 0 & \mathcal{B}_{22} \end{pmatrix}, \qquad \mathcal{M} = \begin{pmatrix} \mathcal{C}_{11} & 0 \\ 0 & \mathcal{C}_{22} \end{pmatrix}$$

et l'on suppose que les valeurs propres de $\mathcal{L}$ sont à partie réelle négative ou nulle, celles imaginaires pures ayant un indice égal à l'unité.

On suppose même, pour simplifier l'écriture, que $\mathcal{L}$ n'a qu'une valeur propre imaginaire pure $i\rho$, d'indice 1 et d'ordre de multiplicité algébrique r.

On peut définir une matrice N telle que

$$N^{-1}\mathcal{L}N = \left[\begin{array}{cccc|c} i\rho & & & & \\ & i\rho & & & 0 \\ & & \ddots & & \\ & & & i\rho & \\ \hline & & 0 & & \mathcal{G} \end{array}\right].$$

Soit $\mathcal{O}$ le bloc délimité dans $N^{-1}\mathcal{M}N$ par les lignes et colonnes de rang 1 à r.

On établit alors en employant la seconde méthode de Liapounoff que, si les valeurs propres de la matrice $\mathcal{O}$ ont toutes leur partie réelle négative, $x = 0$ est solution asymptotiquement stable de (2).

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3273.

GÉOMÉTRIE. — *Un nouveau théorème sur les droites de la surface du troisième ordre en Géométrie finie* (¹). Note (*) de M. **André Marchaud**, présentée par M. Paul Montel.

Une Note précédente (²) a fait connaître des propriétés insoupçonnées concernant les droites des surfaces S du troisième ordre telles que je les ai introduites en 1939, dans un travail rédigé en hommage à Jacques Hadamard (³), propriétés évidemment valables pour les surfaces beaucoup plus particulières étudiées par C. Juel et d'autres auteurs.

Une surface S du troisième ordre (comme je les considère) est, par définition, un ensemble fermé de l'espace projectif dont chaque section plane est une courbe du troisième ordre au plus, l'une au moins étant exactement du troisième ordre et sans droite. Les courbes en question sont obtenues directement à partir du continu. Il est déjà remarquable que S soit une surface au sens élémentaire du mot. La théorie est fondée sur les notions complémentaires de *point régulier* et de *point irrégulier* : un point de la surface est régulier ou irrégulier suivant qu'on peut ou non trouver une sécante passant par lui et rencontrant la surface exactement en trois points. L'ensemble des surfaces S comprend celui des surfaces non décomposées du troisième degré. Dans ce cas, il y a identité entre *irrégularité* et *singularité* (au sens classique). Il en va autrement pour les surfaces S non algébriques.

Les propriétés énoncées dans la Note citée font l'objet de trois articles ou Mémoires, qui paraîtront dans d'autres recueils (⁴). En revoyant le manuscrit du dernier, je me suis aperçu qu'on pouvait simplifier les méthodes et obtenir davantage de résultats. C'est une nouvelle rédaction qui paraîtra. On y trouvera en particulier le théorème suivant.

Théorème. — *Si une surface du troisième ordre* S *contient plus de sept droites, c'est :*

ou bien un cône, complété éventuellement par un point isolé;

ou bien une surface réglée à une ou deux directrices rectilignes;

ou bien elle possède N = 8, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 21 ou 27 *droites, lesquelles dans chaque cas, sauf pour* N = 8 *lorsque* S *a deux points irréguliers, sont les droites réelles d'une surface unique du* troisième degré.

D'une manière plus précise, le tableau suivant donne pour chacune des valeurs de N, *celles du nombre* n *des points irréguliers.*

N……	8	9	10	11	12	15	16	21	27
n……	2,3	2,4	1	1	3	0,1	2	1	0

Dans le cas : $N = 8$, $n = 2$, *les huit droites de* S *déterminent un faisceau linéaire de surfaces cubiques, dont une famille a comme seules droites réelles celles de* S.

Rappelons que si S est réglée non conique, elle possède partout, sauf sur la directrice rectiligne dont tous les points sont irréguliers, un plan tangent variant continûment avec le point de contact, et même des propriétés différentielles du second ordre (5).

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) « Ordnung Geometrie ».

(2) A. MARCHAUD, *Comptes rendus*, 255, 1932, p. 3349.

(3) A. MARCHAUD, *J. Math. pures et appl.*, 18, fasc. 4, 1939.

(4) A. MARCHAUD, *Acad. Roy. Belgique, Bull. Classe Sc.* (sous presse); *J. Math. pures et appl.*, en hommage à Joseph Pérès (sous presse); *Ann. Éc. Norm. sup.* (sous presse).

(5) A. MARCHAUD, *Sur la Géométrie finie et ses richesses*, Les Conférences du Palais de la Découverte, Série A, n° 236.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Transformations conformes et presque analytiques des variétés presque kählériennes à bord.* Note (*) de M. **Boubakar Ba**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On généralise aux variétés presque kählériennes à bord les résultats d'une Note antérieure [2].

1. Soit V_{2n} une sous-variété ouverte d'une variété presque kählérienne $\mathcal{V}_{2n}$ dont le bord B_{2n-1} est une variété compacte. On suppose $V_{2n} \cup B_{2n-1}$ compact. Soit g (resp. ω) la métrique riemannienne de V_{2n} (resp. la 2-forme échangeable avec elle) J la structure presque complexe. L'élément de volume de V_{2n} est alors $\omega^n/n\,!$ et permet de définir un opérateur $\star$, on a

$$\star\,\omega^p = \frac{p\,!}{(n-p)\,!}\,\omega^{n-p} \quad \text{pour tout } p \geqq 0 \text{ entier.}$$

Si φ et ψ désignent respectivement une $(p-1)$ forme et une $(p+1)$-forme, on a

$$\langle d\varphi, \delta\psi \rangle = \int_B \varphi \wedge \star\,\delta\psi = -\int_B d\varphi \wedge \star\,\psi, \tag{1}$$

où $\langle\ ,\ \rangle$ désigne le produit scalaire global [1] sur la variété V_{2n}. Dans [2] nous avons établi les relations

$$\left(1-\frac{2}{n}\right)\omega\,\delta\xi = \delta(\xi \wedge \omega) - dC\xi = \delta(\xi \wedge \omega) + \mathcal{L}(X)\,\omega, \tag{2}$$

$$\delta\xi.\omega^n + \mathcal{L}(X)\,\omega^n = 0. \tag{3}$$

En désignant par X un champ de vecteur conforme, ξ la 1-forme déduite de X au moyen de l'isomorphisme entre champs de vecteurs et formes défini par la métrique.

D'où, par intégration et en tenant compte de (1),

$$-\left(-1\,\frac{2}{n}\right)\|\delta\xi\|^2 = \|\mathcal{L}(X)\,\omega\|^2 - \int_{B_{2n-1}} \mathcal{L}(X)\,\omega \wedge \star\,(\xi \wedge \omega)$$

$$= \|\mathcal{L}(X)\,\omega\|^2 - \int_{B_{2n-1}} C\xi \wedge \star\,\delta(\xi \wedge \omega).$$

D'autre part,

$$\star\,(\xi \wedge \omega) = -C\xi \wedge \frac{\omega^{n-2}}{(n-2)\,!},$$

$$\star\,\delta(\xi \wedge \omega) = dC\xi \wedge \frac{\omega^{n-2}}{(n-2)\,!}.$$

Ainsi

$$-\left(1-\frac{2}{n}\right)\|\delta\xi\|^2 = \|\mathcal{L}(X)\,\omega\|^2 + \int_{B_{2n-1}} \mathcal{L}(X)\,\omega \wedge C\xi \wedge \frac{\omega^{n-2}}{(n-2)\,!}.$$

D'où l'on déduit :

THÉORÈME. — *Pour qu'une transformation conforme soit un automorphisme il faut et il suffit qu'on ait sur le bord de la variété*

$$\int_{B} \mathcal{L}(X)\,\omega \wedge C\xi \wedge \frac{\omega^{n-2}}{(n-2)!} = 0.$$

En particulier, si JX est normal à B_{2n-1}, X est tangent au bord et $C\xi$ s'annule sur le bord, d'où :

COROLLAIRES. — 1° *Toute transformation conforme tangentielle (c'est-à-dire dont les vecteurs le long du bord sont tangents au bord) dont l'image par* J *est normale est un automorphisme.*

2° *Plus particulièrement encore, toute transformation infinitésimale conservant le bord point par point et conforme est un automorphisme.*

3° *Pour qu'une transformation conforme soit un automorphisme, il suffit qu'elle conserve* ω *le long du bord*

$$\mathcal{L}(X)\,\omega_p = 0, \quad \forall p \in B_{2n-1}).$$

2. La relation (2) entraîne

$$\star\, dC\xi = -\left(1 - \frac{2}{n}\right)\frac{\omega^{n-1}}{(n-1)!}\,\delta\xi + dC\xi \wedge \frac{\omega^{n-2}}{(n-2)!}.$$

Dans ([2]) nous avions pour toute transformation conforme

$$\frac{2}{n}\,\delta\xi.\omega = dC\xi + C\,dC\xi.$$

On en déduit que si X est ω-conforme, c'est-à-dire $\mathcal{L}(X)\,\omega = a.\omega$,

$$a = \frac{1}{n}\,\delta\xi,$$

d'où

$$da = 0 = d\delta\xi.$$

En particulier, une transformation conforme et presque analytique est ω-conforme, d'où :

THÉORÈME. — *Toute transformation infinitésimale conforme, tangentielle et presque analytique d'une variété presque kählérienne est un automorphisme.*

Ce qui généralise le théorème analogue démontré dans ([2]) en supposant la variété complète et non localement euclidienne.

Si la variété est kählérienne, on constate que toute transformation infinitésimale conforme telle que $d\xi = 0$ est ω-conforme, d'où :

THÉORÈME. — *Toute transformation infinitésimale fermée conforme et tangentielle d'une variété kählérienne est un automorphisme.*

3. Soit X un champ de vecteur *presque analytique*. Dans (²) nous avions

$$\delta(\xi \wedge \omega) = \omega\, \delta\xi + \mathcal{L}(X)\, \omega.$$

D'où, par intégration sur une variété à bord,

$$\int_B \mathcal{L}(X)\, \omega \wedge C\xi \wedge \frac{\omega^{n-2}}{(n-2)!} = -\| \delta\xi \|^2 + \| \mathcal{L}(X)\, \omega \|^2.$$

Il vient :

Théorème. — *Pour qu'une transformation presque analytique conservant l'élément de volume soit un automorphisme, il faut et il suffit que*

$$\int_B \mathcal{L}(X)\, \omega \wedge C\xi \wedge \frac{\omega^{n-2}}{(n-2)!} \leq 0.$$

Corollaires. — 1° *Toute transformation infinitésimale presque analytique tangentielle dont l'image par* J *est normale et conservant l'élément de volume est un automorphisme.*

2° *Toute transformation presque analytique conservant le volume et conservant point par point le bord est un automorphisme.*

3° *Pour qu'une transformation infinitésimale presque analytique soit un automorphisme, il suffit qu'elle conserve* ω *sur le bord*

$$(\mathcal{L}(X)\, \omega_p = 0,\ \forall p \in B)_{2n-1}).$$

(*) Séance du 28 octobre 1963.

(¹) Lichnerowicz, *Théories globales des connexions*, Cremonese.

(²) Boubakar Ba, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3719.

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Méthodes de directions alternées à n dimensions avec opérateur de perturbation.* Note (*) de M. **Jack Guittet**, présentée par M. Henri Villat.

Suite à une Note précédente (¹).

Introduction. — Nous étudions dans cette Note la résolution de l'équation

$$(1)\qquad Ax = k,$$

lorsque A est une matrice définie positive se mettant sous la forme

$$(2)\qquad A = \sum_{i=1}^{q} A_i + P,$$

les matrices A_i étant hermitiennes et telles que $A_i + r$ soit facilement inversible (elle sera, par exemple, tridiagonale, ou triangulaire, ou tridiagonale par blocs), et P étant une matrice quelconque de perturbation.

Nous utiliserons le théorème suivant [*cf.* (²)] où $\alpha(M)$ et $\beta(M)$ désignent respectivement des bornes inférieure et supérieure du spectre d'une matrice quelconque M :

Théorème. — *Si* S *et* N *sont deux matrices* $n \times n$ *hermitiennes,* S *étant définie positive, on a*

$$(3)\qquad \| I - NS \|_S = \| I - SN \|_{S^{-1}} \leqq \sup \{ | 1 - \alpha(N)\alpha(S) |, | 1 - \beta(N)\beta(S) | \}.$$

1. *Première méthode.* — Introduisons le schéma itératif suivant, du type « directions alternées » :

$$(4)\qquad (A_i + r_i)x_{n+\frac{i}{q}} = (r_i + A_i - A)x_{n+\frac{i-1}{q}} + k \qquad (i = 1, 2, \ldots, q),$$

x_0 choisi quelconque.

On aura, si x est solution de (1) :

$$x_{n+1} - x = \prod_{i=1}^{q} T_i(x_n - x) = T(x_n - x),$$

où

$$T_i = (A_i + r_i)^{-1}(r_i + A_i - A) = I - (A_i + r_i)^{-1}A.$$

Appliquons le théorème à la matrice T_i, en prenant $N = (A_i + r_i)^{-1}$, $S = A$, par conséquent $\alpha(N) = (r_i + \beta_i)^{-1}$ et $\beta(N) = (r_i + \alpha_i)^{-1}$, les notations α_i et β_i remplaçant $\alpha(A_i)$ et $\beta(A_i)$.

On obtient

$$(5)\qquad \| T_i \|_A \leqq \sup \left\{ \left| 1 - \frac{\alpha}{r_i + \beta_i} \right|, \left| 1 - \frac{\beta}{r_i + \alpha_i} \right| \right\} = t_i(r_i),$$

$$\rho(\mathrm{T}) \leqq \|\mathrm{T}\|_{\mathrm{A}} \leqq \prod_{i=1}^{q} t_i(r_i), \tag{6}$$

d'où en étudiant $t_i(r_i)$ le

Théorème de convergence 1. — *Si $r_i > 1/2\,\beta - \alpha_i$, le schéma* (4) *converge. De plus, la valeur de r_i rendant minimale l'estimation* (6) *de la borne supérieure du rayon spectral de la matrice de réduction d'erreur* T_i *est donnée par l'expression*

$$r_i^* = \frac{\alpha+\beta}{4} - \frac{\alpha_i+\beta_i}{2} + \sqrt{\left[\frac{\alpha+\beta}{4} - \frac{\alpha_i+\beta_i}{2}\right]^2 + \frac{\alpha\alpha_i+\beta\beta_i}{2} - \alpha_i\beta_i} \tag{7}$$

et la réduction de norme correspondante est, par itération,

$$t = \prod_{i=1}^{q} t_i = \prod_{i=1}^{q}\left[1 - \frac{\alpha}{r_i^*+\beta_i}\right] = \prod_{i=1}^{q}\left[\frac{\beta}{r_i^*+\alpha_i} - 1\right]. \tag{8}$$

2. *Deuxième méthode.* — Introduisons le schéma itératif suivant :

$$\left\{\begin{aligned} &(\mathrm{A}_i + r_i)y_{n+\frac{i}{q}} = (\mathrm{A}_{i-1} + r_{i-1} - \mathrm{A})y_{n+\frac{i-1}{q}} + k \qquad (i=1, 2, \ldots, q),\\ &x_n = \frac{1}{q}\sum_{i=1}^{q} y_{n+\frac{i}{q}}, \end{aligned}\right. \tag{9}$$

y_1 choisi quelconque, en convenant que $\mathrm{A}_0 = \mathrm{A}_q$ et $r_0 = r_q$.

Si $y_{i/q}$ est solution du système

$$(\mathrm{A}_i + r_i)y_{\frac{i}{q}} = (\mathrm{A}_{i-1} + r_{i-1} - \mathrm{A})y_{\frac{i-1}{q}} + k \qquad (i=1, 2, \ldots, q),$$

on a

$$\mathrm{A}\frac{1}{q}\sum_{i=1}^{q} y_{\frac{i}{q}} = k$$

et la matrice de réduction $\tilde{\mathrm{T}}$, définie par

$$y_{n+1} - y_0 = \tilde{\mathrm{T}}(y_n - y_0)$$

est semblable à la matrice $\prod_{i=1}^{q} \tilde{\mathrm{T}}_i$ où

$$\tilde{\mathrm{T}}_i = (r_i + \mathrm{A}_i - \mathrm{A})(\mathrm{A}_i + r_i)^{-1} = \mathrm{I} - \mathrm{A}(\mathrm{A}_i + r_i)^{-1}. \tag{10}$$

En appliquant le théorème à la matrice $\tilde{\mathrm{T}}_i$, on obtient

$$\|\tilde{\mathrm{T}}_i\|_{\mathrm{A}^{-1}} = \|\mathrm{T}_i\|_{\mathrm{A}},$$

d'où

$$\rho(\tilde{\mathrm{T}}) \leqq \prod_{i=1}^{q} t_i(r_i) \tag{11}$$

— —

et la détermination du paramètre optimal r_i est la même que pour la méthode précédente. On peut donc énoncer le

THÉORÈME DE CONVERGENCE 2. — *Si* $r_i > 1/2\,\beta - \alpha_i$, *le schéma* (9) *converge,* x_n *tendant vers la solution de* (1). *De plus, la valeur de* r_i *rendant minimale l'estimation* (11) *de la borne supérieure du rayon spectral de la matrice de réduction d'erreur* T *est donnée par l'expression* (7), *et la réduction de norme correspondante est donnée par* (8).

(*) Séance du 18 novembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3282.

(2) R. S. VARGA, *Matrix Iterative Analysis*, 1962.

(3) G. E. D'JAKONOV, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 143, 1962, p. 21-24.

(4) PR. KELLOG, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* (sous presse).

(5) J. GUITTET, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3282.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Phénomènes de dissymétrie : les chocs linéaires.* Note (*) de M. **Guy Boillat**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Les chocs linéaires se rencontrent dans les systèmes (quasi)linéaires à matrices non commutables.

Nous avons vu [1] que, dans les champs linéaires tout aussi bien que dans les champs quasi linéaires, peuvent se produire des chocs, qualifiés de linéaires par opposition aux chocs dits non linéaires lesquels résultent essentiellement de la non-linéarité des équations du champ. Ces derniers sont bien connus dans leurs manifestations et ont fait l'objet, notamment en aérodynamique, d'études approfondies. C'est à la structure formelle des premiers que nous nous intéresserons ici en considérant le système quasi linéaire hyperbolique constitué de N équations aux dérivées partielles :

$$A^\alpha(\mathbf{u})\,\mathbf{u}_\alpha = 0, \qquad A^0 = I \qquad (\alpha = 0, 1, 2, \ldots, n-1), \tag{1}$$

pour lequel nous établirons la proposition suivante :

Les chocs linéaires sont dus à la non-commutabilité des matrices A^α.

Introduisons le front d'onde par son équation $\varphi(x^\alpha) = 0$, ainsi qu'en chacun de ses points sa vitesse normale λn telle que soit vérifiée l'équation caractéristique :

$$\mathcal{D}(A^k n^k - \lambda I) = 0 \qquad (k = 1, 2, \ldots, n-1). \tag{2}$$

A chaque valeur propre, éventuellement multiple $\lambda^{(i)}(\mathbf{u}, \mathrm{n})$, correspondent les vecteurs propres gauches $\mathbf{l}_I^{(i)}(\mathbf{u}, \mathrm{n})$ et droits $\mathbf{d}_I^{(i)}(\mathbf{u}, \mathrm{n})$ tels que

$$A^\alpha \varphi_\alpha \mathbf{d}_I^{(i)} = \psi^{(i)} \mathbf{d}_I^{(i)}, \tag{3}$$

où

$$\psi^{(i)}(\mathbf{u}, \varphi_\alpha) = \varphi_0 + |\nabla\varphi|\,\lambda^{(i)}$$

et I prend un nombre de valeurs entières égal à l'ordre de multiplicité de $\lambda^{(i)}$ dans le polynôme (2). En dérivant (3) par rapport à φ_α, il vient

$$A^\alpha \mathbf{d}_I + A^\beta \varphi_\beta \frac{\partial \mathbf{d}_I}{\partial \varphi_\alpha} = \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial \varphi_\alpha}\mathbf{d}_I + \psi^{(i)} \frac{\partial \mathbf{d}_I}{\partial \varphi_\alpha}. \tag{4}$$

Supposons maintenant que les matrices A^α commutent entre elles, c'est-à-dire qu'on ait

$$A^\alpha A^\beta = A^\beta A^\alpha, \quad \forall\, \alpha, \beta.$$

On peut alors écrire

$$\mathbf{l}_J A^\alpha A^\beta \varphi_\beta \mathbf{d}_I = \psi^{(i)} \mathbf{l}_J A^\alpha \mathbf{d}_I = \mathbf{l}_J A^\beta \varphi_\beta A^\alpha \mathbf{d}_I = \psi^{(j)} \mathbf{l}_J A^\alpha \mathbf{d}_I,$$

soit

$$\mathbf{l}_J^{(j)} A^\alpha \mathbf{d}_I^{(i)} = 0, \quad \forall\,(j) \neq (i).$$

Par multiplication à gauche de (4), nous obtenons

$$\mathbf{l}_{\mathrm{J}} \frac{\partial \mathbf{d}_{\mathrm{I}}}{\partial \varphi_\alpha} = 0$$

qui se traduit par

$$\frac{\partial \mathbf{d}_{\mathrm{I}}^{i}}{\partial \varphi_\alpha} = c_{\mathrm{I}}^{\alpha,\mathrm{I}'} \mathbf{d}_{\mathrm{I}'}^{i},$$

où I′ prend toutes les valeurs de I. Cette dernière expression portée dans (4), il reste finalement

$$\mathrm{A}^\alpha \mathbf{d}_{\mathrm{I}} = \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial \varphi_\alpha} \mathbf{d}_{\mathrm{I}}$$

qui équivaut à

$$(\mathrm{A}^k - \mathrm{A}^{(i),k}\mathrm{I})\, \mathbf{d}_{\mathrm{I}}^{i} = 0.$$

Ainsi les différentes vitesses radiales $\mathrm{A}^{(i)}$ ne dépendent-elles pas de n, tout comme les vecteurs propres, et les chocs linéaires ne peuvent, en conséquence, exister.

Réciproquement, soit un système (1) aux vitesses radiales uniquement fonction de **u** et soient $\Delta^k(\mathbf{u})$ les $n-1$ matrices diagonales formées par les $k^{\text{ièmes}}$ composantes des vitesses susdites, D la matrice des vecteurs propres droits du système. Écrivons

$$\mathrm{A}^k n^k = \mathrm{D}\Delta^k n^k \mathrm{D}^{-1};$$

alors

$$\mathrm{A}^k = \mathrm{D}\Delta^k \mathrm{D}^{-1},$$

les matrices A^k commutent et ceci montre, *a posteriori*, en vertu de la proposition directe, que D et par suite les matrices A^k ne dépendent que de **u**, ce qui devait être, évidemment. En définitive, il faut, pour que puissent se produire des chocs linéaires, que ne soient pas vérifiées :

$$\mathrm{A}^i \mathrm{A}^j = \mathrm{A}^j \mathrm{A}^i, \quad \forall\, i, j = 1, 2, \ldots, n-1.$$

A ce propos on rappellera la loi, très générale en Physique, selon laquelle « il est nécessaire que certains éléments de symétrie n'existent pas pour qu'un phénomène puisse se produire » [2].

Citons l'exemple des caustiques de l'Optique dont l'interprétation paraît assez claire tandis qu'il faut peut-être voir dans les chocs linéaires de la Relativité générale l'expression d'une création ou d'une annihilation.

Enfin et dans un autre ordre d'idées, des vecteurs propres qui ne dépendent que du champ permettent l'extension aux systèmes à matrices commutables du type (1) des invariants de Riemann et, avec l'appui d'un théorème d'existence et d'unicité, des résultats établis dans le cas de deux variables indépendantes : la région adjacente à un état constant est une région d'onde simple [3].

(*) Séance du 18 novembre 1963.

[1] G. Boillat, *in* Actes du Colloque : *Prévisions, Calcul et Réalités* (mai 1963), Gauthier-Villars, Paris (sous presse).

[2] J. Nicolle, in *Encyclopédie Française*, 2.12-6, 1956.

[3] P. D. Lax, *Comm. Pure and Appl. Math.*, 10, 1957, p. 559.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Chocs dans les fluides parfaits chargés de conductibilité infinie.* Note (*) de M. **Jean Parizet**, présentée par M. André Lichnerowicz.

La nullité de la divergence singulière du dual du tenseur champ électromagnétique discontinu à la traversée d'une hypersurface, équivaut à la continuité du potentiel vecteur dont dérive localement le champ. L'étude des discontinuités d'ordre o (chocs) dans un schéma fluide parfait de conductibilité infinie conduit à distinguer le cas d'une onde de choc proprement dite de celui d'une onde d'Alfvén.

On se propose l'étude des chocs dans les fluides parfaits de conductibilité infinie, en utilisant les résultats (et les notations) d'une Note précédente [1]. Cette étude a été abordée par Mme Y. Choquet-Bruhat [2] d'une manière différente.

Le champ électromagnétique étant discontinu à la traversée d'une hypersurface (S), Mme Y. Choquet-Bruhat obtient les équations de choc en annulant la divergence singulière du dual du tenseur champ électromagnétique, soit

$$l_\alpha[\overset{*}{H}{}^{\alpha\beta}] = 0. \tag{1}$$

Cette relation, qui correspond aux équations de conservation de la Théorie classique prises sous forme intégrale, équivaut à la continuité à la traversée de (S) du potentiel vecteur φ_α dont dérive localement $H_{\alpha\beta}$. En effet, si φ_α est continu, les conditions du premier ordre de Hadamard conduisent aux discontinuités du tenseur champ électromagnétique selon

$$[H_{\alpha\beta}] = l_\alpha a_\beta - l_\beta a_\alpha,$$

d'où (1). Et inversement, la relation (1) entraîne

$$l_\alpha B^\rho_\beta \nabla_\rho[\varphi_\gamma] + l_\beta B^\rho_\gamma \nabla_\rho[\varphi_\alpha] + l_\gamma B^\rho_\alpha \nabla_\rho[\varphi_\beta] = 0,$$

d'où, compte tenu de $n^\gamma l_\gamma = 1$ et de $B^\rho_\gamma n^\gamma = 0$: $B^\rho_\gamma \nabla_\rho [\varphi_\alpha] = 0$, ce qui montre que $[\varphi_\alpha]$ est constant sur (S). En ajoutant à φ_α, d'un côté de (S), le gradient d'une fonction convenable, on peut obtenir $[\varphi_\alpha] = 0$, comme on le vérifie en prenant la première surface coordonnée selon (S).

De plus, avec les hypothèses de la Note précédente, le tenseur discontinuité du tenseur impulsion-énergie vérifie, compte tenu des équations d'Einstein :

$$l_\alpha[T^{\alpha\beta}] = 0. \tag{2}$$

Pour un fluide parfait de conductibilité infinie, le dual du tenseur champ électromagnétique et le tenseur impulsion-énergie s'écrivent

$$\overset{*}{H}_{\alpha\beta} = \mu(h_\beta u_\alpha - h_\alpha u_\beta); \qquad T_{\alpha\beta} = (\rho + p)\, u_\alpha u_\beta - p g_{\alpha\beta} + \mu h^2\left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta}\right) - \mu h_\alpha h_\beta,$$

avec les notations habituelles [de ([2])], et où $h^2 = - h_\alpha h^\alpha$. L'équation d'état ne sera pas utilisée.

Afin d'écrire les équations de choc, immergeons (S), supposée orientée dans le temps ou tangente au cône élémentaire et séparant V_4 en deux régions V_4^- et V_4^+, à l'aide du quadrivecteur vitesse $\vec{u}$ dans V_4^- par le vecteur pseudo-normal $n^\lambda = v u^\lambda - t^\lambda$, où $v = t_\lambda u^\lambda$. Les grandeurs de champs dans V_4^- sont notées naturellement, celles dans V_4^+ sont surlignées. Désignons par h_n la composante normale à (S) du champ magnétique dans V_4^- : $h_n = h^\lambda t_\lambda$. Si k correspond à la normalisation de l'équation de (S) relativement à V_4^+ : $t_\lambda = k\bar{t}_\lambda$, d'où $\bar{h}^\lambda t_\lambda = k\bar{h}_n$ et $\bar{u}^\lambda t_\lambda = k\bar{v}$ avec $\bar{v}^2 - \bar{t}^\lambda \bar{t}_\lambda = 1$, soit

$$k^2(1 - \bar{v}^2) = 1 - v^2. \tag{3}$$

Enfin, pour simplifier les calculs, posons

$$p + \frac{1}{2}\mu h^2 = p', \qquad \rho + \frac{1}{2}\mu h^2 = \rho'.$$

Les équations de choc (1) et (2) s'écrivent

$$k\bar{h}_n \bar{u}^\beta - h_n u^\beta - k\bar{v}\bar{h}^\beta + v h^\beta = 0. \tag{4}$$

$$k\bar{v}(\bar{\rho}' + \bar{p}')\bar{u}^\beta - v(\rho' + p')u^\beta - k\mu\bar{h}_n\bar{h}^\beta + \mu h_n h^\beta - [p']t^\beta = 0. \tag{5}$$

Par contraction avec t^β, la dernière donne la relation

$$k^2\bar{Q} - Q + [p'](1 - v^2) = 0, \tag{6}$$

où

$$Q = (\rho' + p')v^2 - \mu h_n^2 \quad \text{et} \quad \bar{Q} = (\bar{\rho}' + \bar{p}')\bar{v}^2 - \mu\bar{h}_n^2.$$

On déduit de (4) et de (5)

$$k\bar{Q}\bar{u}^\beta = \{v\bar{v}(\rho' + p') - \mu h_n \bar{h}_n\}u^\beta + \mu(v\bar{h}_n - \bar{v}h_n)h^\beta + \bar{v}[p']t^\beta. \tag{7}$$

$$k\bar{Q}\bar{h}^\beta = \{(\rho' + p')v h_n - (\bar{\rho}' + \bar{p}')\bar{v}h_n\}u^\beta + \{v\bar{v}(\bar{\rho}' + \bar{p}') - \mu h_n \bar{h}_n\}h^\beta + \bar{h}_n[p']t^\beta. \tag{8}$$

a. Si (S) est une onde d'Alfén pour V_4^+ $(\bar{Q} = 0)$, on ne peut déterminer $\vec{\bar{u}}$ et $\vec{\bar{h}}$. Les relations (7) et (8) se réduisent à

$$\{v\bar{v}(\rho' + p') - \mu h_n \bar{h}_n\}u^\beta + \mu(v\bar{h}_n - \bar{v}h_n)h^\beta + \bar{v}[p']t^\beta = 0,$$

d'où, par contraction avec u^β et avec h^β, la discussion suivante :

Lorsque $h \neq 0$, ou $[p'] \neq 0$, alors $\vec{h}$ doit être normal à (S) et de plus :

$$[p'](1 - v^2) = Q, \qquad \frac{\bar{v}}{h_n} = \frac{\mu(1 - u^2)h_n}{v(\rho + p)};$$

ou $[p'] = 0$, alors (S) est aussi onde d'Alfvén pour V_4 et $\bar{v}/\bar{h}_n = v/h_n$.

Lorsque $h = 0$, (S) peut être engendrée par les lignes de courant de V_4^- ou par celles de V_4^+ (alors $\bar{h} = 0$).

b. Si (S) n'est pas une onde d'Alfvén pour V_4^+ $(\overline{Q} \neq 0)$, les relations (7) et (8) donnent les expressions de $\vec{\overline{u}}$ et de $\vec{\overline{h}}$ à l'aide des grandeurs de champs dans V_4^- et de $\overline{v}$, k, $\overline{\rho}$, $\overline{p}$, $\overline{h}_n$, $\overline{h}$. Ces derniers sont liés par (3), (6) et les relations $\overline{u}_\lambda \overline{u}^\lambda = 1$, $\overline{u}_\lambda \overline{h}^\lambda = 0$, $\overline{h}_\lambda \overline{h}^\lambda = -\overline{h}^2$; soit :

$$(9)\quad k^2 = \frac{1 - v^2}{1 - \overline{v}^2} = \frac{Q - [p'](1 - v^2)}{\overline{Q}} = \frac{h_n^2 - v^2 h^2}{\overline{h}_n^2 - \overline{v}^2 \overline{h}^2} = \frac{v h_n (\rho + p)}{\overline{v}\, \overline{h}_n (\overline{\rho} + \overline{p})} = \frac{(\rho' + \overline{p}')\, Q + \mu h_n^2 (\rho + p)}{(\overline{\rho}' + p')\, \overline{Q} + \mu \overline{h}_n^2 (\overline{\rho} + \overline{p})}.$$

Comme l'a noté Mme Y. Choquet-Bruhat, le signe de $h_n^2 - v^2 h^2$ est conservé dans le choc. En annulant h et $\overline{h}$, (9) donne les relations de Rankine-Hugoniot du schéma fluide parfait. Enfin, si l'on se place dans l'approximation newtonienne

$$v = \frac{V}{c}, \qquad \overline{v} = \frac{\overline{V}}{c}, \qquad \rho = c^2 \rho_0, \qquad \overline{\rho} = c^2 \overline{\rho}_0,$$

on obtient, à des termes en $1/c^2$ près

$$k = 1, \qquad \overline{h}_n = h_n, \qquad \overline{V} \overline{\rho}_0 = V \rho_0, \qquad \left[\rho_0 V^2 + p + \frac{1}{2} \mu h^2\right] = 0,$$

les deux dernières relations sont, l'une usuelle en Théorie classique, l'autre indiquée par de Hoffmann et Teller [3].

Lorsque $\vec{h}$ est normal à (S), le champ électromagnétique est continu, $\vec{\overline{h}}$ est normal à (S) et $\overline{h} = h$. Quant aux autres grandeurs de champs, tout se passe comme dans le schéma fluide parfait.

Lorsque $\vec{h}$ est porté par (S), $\vec{\overline{h}}$ est parallèle à $\vec{h}$ et tout se passe encore comme dans le schéma fluide parfait mais en y remplaçant ρ et p par ρ' et p'.

Si l'on suppose (S) tangente au cône élémentaire, la condition de compatibilité [1] $B_{\lambda\mu}^{\alpha\beta} [R_{\alpha\beta}] = 0$ conduit à $\vec{h} = \vec{\overline{h}} = \vec{0}$.

Les relations (7) et (8) permettent la détermination du tenseur discontinuité du tenseur champ électromagnétique. Ce tenseur est de la forme

$$[H_{\alpha\beta}] = l_\alpha a_\beta - l_\beta a_\alpha,$$

avec

$$a_\alpha = \frac{\mu [p']}{k^2 \overline{Q}} \eta_{\alpha\lambda\mu\nu} u^\lambda l^\mu h^\nu.$$

On en déduit, en posant $h_s^2 = h^2 - h_n^2$:

$$[h^2] = \frac{[p'](Q + k^2 \overline{Q})}{k^4 \overline{Q}^2} h_s^2.$$

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) J. Parizet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5287.

(2) Mme Y. Choquet-Bruhat, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1782; *Astron. Acta*, VI, fasc. 6, 1960, p. 354-365.

(3) F. de Hoffmann et E. Teller, *Phys. Rev.*, série 2, 80, 1950, p. 692-703.

(*Faculté des Sciences, Besançon.*)

RELATIVITÉ. — *Propagateurs relatifs aux spins entiers et demi-entiers sur un espace-temps de la Relativité générale.* Note (*) de M. **Jean Colleau**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Emploi d'un repère mobile dans le calcul des propagateurs. En spin entier ou demi-entier : la paramétrix est proportionnelle au bi-tenseur-(spineur) de transport; on exprime le noyau de diffusion à l'aide de ceux de spins 0, 1, 1/2, puis de celui du spin 1/2 seul. Cas quasi-minkowskien : propagateurs approchés spinoriel et vectoriel; solution extérieure de Schwarzschild : propagateurs approchés relatifs aux spins demi-entiers.

1. Soit l'équation de d'Alembert à quatre variables : $\square U_A = f_A$. Un calcul pratique du propagateur se déduit d'une itération convergente appliquée aux équations de Kirchhoff [1]; il introduit les deux éléments suivants : le noyau de diffusion $M^A_{R'}(x', x)$; la paramétrix $\sigma^A_{R'}(x', x)$ qui vérifie, le long de chaque bicaractéristique issue de x', un système différentiel linéaire homogène de matrice Q^A_B.

Nous étendons ici des résultats [2] sur les propagateurs tensoriels (spin entier p) aux propagateurs relatifs aux valeurs demi-entières ($p + 1/2$) du spin. On prend pour équations [3] du spin ($p + 1/2$)

$$\square U_A \equiv \square U^a_{\mathfrak{A}} \equiv -(\gamma^\varphi \gamma^\psi)^a_b \nabla_\varphi \nabla_\psi U^b_{\mathfrak{A}} = f^a_{\mathfrak{A}} \quad [4]. \tag{1}$$

Il faut représenter les champs de tenseurs-spineurs U et f dans un repère mobile orthonormé, mais les dérivées doivent être relatives aux coordonnées. D'où, puisque dans cette méthode les indices A, B, R′ ont pour seul objet le numérotage des inconnues et des équations, leur nature précise étant sans importance, l'écriture mixte :

$$\square U_A \equiv g^{\underline{\lambda}\underline{\nu}} \partial_{\underline{\lambda}} \partial_{\underline{\nu}} U_A + h^{B\underline{\lambda}}_A \partial_{\underline{\lambda}} U_B + k^B_A U_B,$$

$$2\, Q^A_B = h^{A\underline{o}}_B + h^{A\underline{i}}_B p_{\underline{i}} - \delta^A_B \left(2\, \partial_{\underline{i}} [g^{\underline{i}\underline{o}}]_{x'} + 2\, p_{\underline{k}}\, \partial_{\underline{i}} [g^{\underline{i}\underline{k}}]_{x'} + g^{\underline{i}\underline{k}} \partial_{\underline{i}} p_{\underline{k}} \right),$$

$$M^A_{R'} = \partial_{\underline{i}} \partial_{\underline{k}} [g^{\underline{i}\underline{k}} \sigma^A_{R'}]_{x'} - \partial_{\underline{i}} [h^{A\underline{i}}_B \sigma^B_{R'}]_{x'} + k^A_B \sigma^B_{R'}.$$

2. Les résultats du *spin entier*, obtenus en repère naturel, doivent être transcrits dans ce formalisme. Pour $p = 0$, le repère mobile est superflu : ${}^{(0)}\sigma$ et ${}^{(0)}M$ gardent la même définition. Pour $p \neq 0$,

$${}^{(p)}\sigma^{\mathfrak{A}}_{\mathcal{R}'}(x', x) = A^{\underline{\mathcal{S}}'}_{\mathcal{R}'}(x') \,.\, A^{\mathfrak{A}}_{\underline{\mathfrak{C}}}(x) \,.\, {}^{(p)}\bar{\sigma}^{\underline{\mathfrak{C}}}_{\underline{\mathcal{S}}'}(x', x) = {}^{(0)}\sigma(x', x) \,.\, {}^{(p)}T^{\mathfrak{A}}_{\mathcal{R}'}(x', x), \tag{2}$$

$${}^{(p)}M^{\mathfrak{A}}_{\mathcal{R}'}(x', x) - A^{\underline{\mathcal{S}}'}_{\mathcal{R}'}(x') . A^{\mathfrak{A}}_{\underline{\mathfrak{C}}}(x) . {}^{(p)}\bar{M}^{\underline{\mathfrak{C}}}_{\underline{\mathcal{S}}'}(x', x) = 2\, A^{\underline{\mathcal{S}}'}_{\mathcal{R}'} . \partial_{\underline{0}} A^{\mathfrak{A}}_{\underline{\mathfrak{C}}} \left({}^{(p)}\bar{Q}^{\underline{\mathfrak{C}}}_{\underline{\mathfrak{D}}}\, {}^{(p)}\bar{\sigma}^{\underline{\mathfrak{D}}}_{\underline{\mathcal{S}}'} - \frac{d\, {}^{(p)}\bar{\sigma}^{\underline{\mathfrak{C}}}_{\underline{\mathcal{S}}'}}{d\lambda} \right) = 0, \tag{3}$$

résultent, tous calculs effectués, des formules de transformation

$${}^{(p)}h^{\mathfrak{B}\underline{\lambda}}_{\mathfrak{A}} = A^{\underline{\mathfrak{C}}}_{\mathfrak{A}} A^{\mathfrak{B}}_{\underline{\mathfrak{D}}}\, {}^{(p)}\bar{h}^{\underline{\mathfrak{D}}\underline{\lambda}}_{\underline{\mathfrak{C}}} + 2\, A^{\underline{\mathfrak{C}}}_{\mathfrak{A}} g^{\underline{\lambda}\underline{\nu}} \partial_{\underline{\nu}} A^{\mathfrak{B}}_{\underline{\mathfrak{C}}},$$

$${}^{(p)}k^{\mathfrak{B}}_{\mathfrak{A}} = A^{\underline{\mathfrak{C}}}_{\mathfrak{A}} A^{\mathfrak{B}}_{\underline{\mathfrak{D}}}\, {}^{(p)}\bar{k}^{\underline{\mathfrak{D}}}_{\underline{\mathfrak{C}}} + A^{\underline{\mathfrak{C}}}_{\mathfrak{A}}\, {}^{(p)}\bar{h}^{\underline{\mathfrak{D}}\underline{\nu}}_{\underline{\mathfrak{C}}} \partial_{\underline{\nu}} A^{\mathfrak{B}}_{\underline{\mathfrak{D}}} + A^{\underline{\mathfrak{C}}}_{\mathfrak{A}} g^{\underline{\nu}\underline{\pi}} \partial_{\underline{\nu}} \partial_{\underline{\pi}} A^{\mathfrak{B}}_{\underline{\mathfrak{C}}}.$$

Dans ce formalisme, tous les repères mobiles sont donc équivalents, et les deux décompositions du noyau de diffusion s'écrivent [5]

$$(4)\qquad {}^{(p)}M^{\mathcal{A}}_{\mathcal{R}'} = \sum_{u=1}^{p}\sum_{v=u+1}^{p} {}^{(p-2)}T^{\mathcal{A}_{uv}}_{\mathcal{R}'_{uv}}\,{}^{(2)}M^{\alpha_u\alpha_v}_{\rho'_u\rho'_v} - (p-2)\sum_{u=1}^{p} {}^{(p-1)}T^{\mathcal{A}_u}_{\mathcal{R}'_u}\,{}^{(1)}M^{\alpha_u}_{\rho'_u} + \frac{1}{2}(p-1)(p-2)\,{}^{(p)}T^{\mathcal{A}}_{\mathcal{R}'}\,{}^{(0)}M,$$

$$(5)\qquad {}^{(2)}M^{\alpha_1\alpha_2}_{\rho'_1\rho'_2} = t^{\alpha_1}_{\rho'_1}\,{}^{(1)}M^{\alpha_2}_{\rho'_2} + {}^{(1)}M^{\alpha_1}_{\rho'_1}\,t^{\alpha_2}_{\rho'_2} - t^{\alpha_1}_{\rho'_1}t^{\alpha_2}_{\rho'_2}\,{}^{(0)}M + 2\,{}^{(0)}\sigma\left(\eta^{\varphi\psi}\,\nabla_\varphi t^{\alpha_1}_{\rho'_1}\,\nabla_\psi t^{\alpha_2}_{\rho'_2} - R_{\beta_1}{}^{\alpha_1}{}_{,\beta_2}{}^{\alpha_2}\,t^{\beta_1}_{\rho'_1}t^{\beta_2}_{\rho'_2}\right).$$

3. En *spin demi-entier*, l'écriture du dalembertien (1) donne

$$(6)\qquad {}^{(p+1/2)}h^{\mathcal{B}\,a\,\lambda}_{\mathcal{A}\,b} = \delta^{\mathcal{B}}_{\mathcal{A}}\,\delta^{a}_{b}\,{}^{(0)}h^{\lambda} + 2\,A^{\lambda}_{\varphi}\,\eta^{\varphi\psi}\left(\delta^{\mathcal{B}}_{\mathcal{A}}\,C^{a}_{b\,\psi} - \delta^{a}_{b}\sum_{u=1}^{p}\delta^{\mathcal{B}_u}_{\mathcal{A}_u}\,C^{\beta_u}_{\alpha_u\,\psi}\right).$$

Donc, comme en spin entier [2], la paramétrix est proportionnelle à la restriction à $\Gamma_{x'}$ du bi-p-tenseur-1-spineur de transport :

$$(7)\qquad {}^{(p+1/2)}\sigma^{\mathcal{A}\;r'}_{\mathcal{R}'\,a}(x', x) = {}^{(0)}\sigma(x', x)\,.\,{}^{(p)}T^{\mathcal{A}}_{\mathcal{R}'}(x', x)\,.\,\tau^{r'}_{a}(x', x).$$

Les décompositions homogènes des coefficients de (1) entraînent la décomposition homogène, analogue à (4), du noyau de diffusion

$$(8)\qquad {}^{(p+1/2)}M^{\mathcal{A}\;r'}_{\mathcal{R}'\,a} = \sum_{u=1}^{p}\sum_{v=u+1}^{p} {}^{(p-2)}T^{\mathcal{A}_{uv}}_{\mathcal{R}'_{uv}}\,{}^{(5/2)}M^{\alpha_u\alpha_v\,r'}_{\rho'_u\rho'_v\,a} - (p-2)\sum_{u=1}^{p} {}^{(p-1)}T^{\mathcal{A}_u}_{\mathcal{R}'_u}\,{}^{(3/2)}M^{\alpha_u\,r'}_{\rho'_u\,a} + \frac{1}{2}(p-1)(p-2)\,{}^{(p)}T^{\mathcal{A}}_{\mathcal{R}'}\,{}^{(1/2)}M^{r'}_{a}.$$

Des relations déduites de (6) et des décompositions non homogènes des coefficients k de (1) donnent ensuite deux décompositions non homogènes des noyaux de diffusion [5]

$$(9)\qquad {}^{(5/2)}M^{\alpha_1\alpha_2\,r'}_{\rho'_1\rho'_2\,a} = t^{\alpha_1}_{\rho'_1}\,{}^{(3/2)}M^{\alpha_2\,r'}_{\rho'_2\,a} + t^{\alpha_2}_{\rho'_2}\,{}^{(3/2)}M^{\alpha_1\,r'}_{\rho'_1\,a} - t^{\alpha_1}_{\rho'_1}\,t^{\alpha_2}_{\rho'_2}\,{}^{(1/2)}M^{r'}_{a} + 2\,{}^{(1/2)}\sigma^{r'}_{a}\,\eta^{\varphi\psi}\,\nabla_\varphi t^{\alpha_1}_{\rho'_1}\,\nabla_\psi t^{\alpha_2}_{\rho'_2},$$

$$(10)\qquad {}^{(3/2)}M^{\alpha\,r'}_{\rho'\,a} = \tau^{r'}_{a}\,{}^{(1)}M^{\alpha}_{\rho'} + t^{\alpha}_{\rho'}\,{}^{(1/2)}M^{r'}_{a} - t^{\alpha}_{\rho'}\,\tau^{r'}_{a}\,{}^{(0)}M + 2\,{}^{(0)}\sigma\,\eta^{\varphi\psi}\,\nabla_\varphi t^{\alpha}_{\rho'}\,\nabla_\psi \tau^{r'}_{a} + \frac{1}{2}\left\{2\,R^{\alpha}_{\beta}\,\delta^{b}_{a} + R_{\beta}{}^{\alpha}{}_{,\varphi\psi}(\gamma^\varphi\gamma^\psi)^{b}_{a}\right\}{}^{(3/2)}\sigma^{\beta\;r'}_{\rho'\,b}.$$

Grâce à (8), (9), (10) *on déduit le noyau de diffusion relatif au spin* $(p + 1/2)$ *de ceux relatifs aux spins* 0, 1/2 *et* 1 [6].

4. *Spins* 0 *et* 1. — Soit le dalembertien sur les 2-spineurs [3] :

$$(11)\qquad \Box U^{a}_{b} = -(\gamma^\varphi\gamma^\psi)^{a}_{c}\,\nabla_\varphi\nabla_\psi U^{c}_{b} = -\nabla_\varphi\nabla_\psi U^{a}_{d}(\gamma^\psi\gamma^\varphi)^{d}_{b} = \eta^{\varphi\psi}\,\nabla_\varphi\nabla_\psi U^{a}_{b} - \frac{1}{4}RU^{a}_{b} + \frac{1}{8}R_{\varphi\psi,\chi\xi}(\gamma^\varphi\gamma^\psi)^{a}_{c}(\gamma^\chi\gamma^\xi)^{d}_{b}\,U^{c}_{d}.$$

Les techniques précédentes donnent [5]

$$(12)\quad \begin{cases} {}^{S}\sigma_{a\ s'}^{r'\ b}(x', x) = {}^{(0)}\sigma(x', x)\,.\,\tau_{a}^{r'}(x', x)\,.\,\overset{*}{\tau}{}_{s'}^{b}(x', x), \\ {}^{S}M_{a\ s'}^{r'\ b} = \tau_{a}^{r'}\,{}^{(1/2)}\overset{*}{M}{}_{s'}^{b} + {}^{(1/2)}M_{a}^{r'}\,\overset{*}{\tau}{}_{s'}^{b} - \tau_{a}^{r'}\,\overset{*}{\tau}{}_{s'}^{b}\,{}^{(0)}M \\ \qquad + 2\,{}^{(0)}\sigma\,\eta^{\varphi\psi}\,\nabla_{\varphi}\tau_{a}^{r'}\,\nabla_{\psi}\overset{*}{\tau}{}_{s'}^{b} + \frac{1}{8}\left\{2\,R\,\delta_{a}^{c}\,\delta_{d}^{b} + R_{\varphi\psi,\chi\xi}(\gamma^{\varphi}\gamma^{\psi})_{a}^{c}(\gamma^{\chi}\gamma^{\xi})_{d}^{b}\right\}{}^{S}\sigma_{c\ s'}^{r'\ d} \end{cases}$$

D'autre part, les relations de transport parallèle :

$$t_{\rho'}^{\alpha}\,\gamma^{\rho'\,r'}_{\ \ \ s'} = \gamma^{\alpha\,a}_{\ \ b}\,\tau_{a}^{r'}\,\overset{*}{\tau}{}_{s'}^{b}; \qquad \delta_{s'}^{r'} = \delta_{b}^{a}\,\tau_{a}^{r'}\,\overset{*}{\tau}{}_{s'}^{b},$$

et les relations exprimant la transparence [3] de (11)

$$\gamma^{\alpha\,a}_{\ \ b}\,\square\,U_{\alpha} = \square(\gamma^{\beta\,a}_{\ \ b}\,U_{\beta}); \qquad \delta_{b}^{a}\,\square\,U = \square(\delta_{b}^{a}\,U),$$

entraînent entre les noyaux de diffusion des relations étroitement liées à la décomposition du propagateur 2-spinoriel obtenue en théorie de Petiau-Duffin-Kemmer [3]

$$(13)\qquad {}^{(1)}M_{\rho'}^{\alpha}\,\gamma^{\rho'\,r'}_{\ \ \ s'} = \gamma^{\alpha\,a}_{\ \ b}\,{}^{S}M_{a\ s'}^{r'\ b}; \qquad {}^{(0)}M\,\delta_{s'}^{r'} = \delta_{b}^{a}\,{}^{S}M_{a\ s'}^{r'\ b}.$$

$$(14)\quad \begin{cases} 4\,{}^{(0)}M = \overset{*}{\tau}{}_{r'}^{a}\,{}^{(1/2)}M_{a}^{r'} + {}^{(0)}\sigma\left(\eta^{\varphi\psi}\,\nabla_{\varphi}\tau_{a}^{r'}\,\nabla_{\psi}\overset{*}{\tau}{}_{r'}^{a} + R\right), \\ 4\,{}^{(1)}M_{\rho'}^{\alpha} = -\left(2\,\gamma^{\alpha\,a}_{\ \ b}\,\gamma_{\rho'\ r'}^{\ \ s'} + t_{\rho'}^{\alpha}\,\delta_{b}^{a}\,\delta_{r'}^{s'}\right)\left({}^{(1/2)}M_{a}^{r'}\,\overset{*}{\tau}{}_{s'}^{b} + {}^{(0)}\sigma\,\eta^{\varphi\psi}\,\nabla_{\varphi}\tau_{a}^{r'}\,\nabla_{\psi}\overset{*}{\tau}{}_{s'}^{b}\right) + \left(R\,\delta_{\beta}^{\alpha} - 4\,R_{\beta}^{\alpha}\right){}^{(1)}\sigma_{\rho'}^{\beta}, \end{cases}$$

se déduisent enfin de (12) et (13). Une relation analogue lie ${}^{(0)}M$ et ${}^{(1)}M_{\rho'}^{\alpha}$, obtenue en éliminant ${}^{(1/2)}M_{a}^{r'}$ ou déduite de même de (5).

Compte tenu de (4) et (5), ou de (8), (9) et (10), (14) montre que, *pour un spin quelconque, le noyau de diffusion s'exprime à l'aide de celui du spin* 1/2, et de termes complémentaires simples. *Ce résultat est en accord avec la méthode de fusion de Louis de Broglie.*

5. Cas *quasi-minkowskien* : les relations approchées

$$(15)\quad \begin{cases} 4\,\tau_{a}^{r'}(x', x) + (\gamma^{\rho'}\gamma_{\alpha})_{a}^{r'}\,t_{\rho'}^{\alpha}(x', x) = o(\varepsilon), \\ 4\,{}^{(1/2)}M_{a}^{r'}(x', x) + (\gamma^{\rho'}\gamma_{\alpha})_{a}^{r'}\,{}^{(1)}M_{\rho'}^{\alpha}(x', x) = o(\varepsilon), \end{cases}$$

résultent du calcul de la dérivée sur les géodésiques issues de x'

$$\nu^{\mu}\,\nabla_{\mu}\left\{-(\gamma^{\rho'}\gamma_{\alpha})_{a}^{r'}\,t_{\rho'}^{\alpha}\right\} = \nu^{\mu}\,C_{m\,\mu}^{n}\,\gamma^{\rho'\,r'}_{\ \ \ n}\,\gamma_{\alpha\ a}^{\ m}\,t_{\rho'}^{\alpha} = o(\varepsilon),$$

et des relations entre coefficients des dalembertiens

$$4\,{}^{(1/2)}h_{b}^{a\,\lambda} + (\gamma^{\alpha}\gamma_{\beta})_{b}^{a}\,{}^{(1)}h_{\alpha}^{\beta\,\lambda} = 0,$$
$$4\,{}^{(1/2)}k_{b}^{a} + (\gamma^{\alpha}\gamma_{\beta})_{b}^{a}\,{}^{(1)}k_{\alpha}^{\beta} = \eta^{\varphi\psi}\left\{4\,C_{m\,\varphi}^{a}\,C_{b\,\psi}^{m} + (\gamma^{\alpha}\gamma_{\beta})_{b}^{a}\,C_{\alpha\varphi}^{\mu}\,C_{\mu\psi}^{\beta}\right\} = o(\varepsilon).$$

6. Ce résultat s'applique à la *métrique de Schwarzschild en coordonnées de Weyl* : les résultats antérieurs [2] sur le propagateur vectoriel approché donnent (*pour* $x \in \Omega_{x'}$) le propagateur 1-spinoriel approché, qui n'a donc *aucun terme de diffusion* :

$$(16)\quad \left\langle {}^{(1/2)}G_{a}^{r'}, f^{a}\right\rangle(x') = -\frac{1}{4\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{0}^{\pi}\int_{0}^{2\pi}\left[\tau_{a}^{r'}(x', x)\,f^{a}(x)\right]_{x'}\lambda\,\sin\theta'\,d\lambda\,d\theta'\,d\theta'',$$

$$(17)\qquad \tau_{\mathrm{a}}^{\mathrm{r}'} = \delta_{\mathrm{a}}^{\mathrm{r}} + \frac{a}{2}\sum_{i=1}^{3}(\gamma_0\gamma_i)_{\mathrm{a}}^{\mathrm{r}'}\frac{(\alpha^i - q_i\cos\mu)\,\lambda + (q_i - \alpha^i\cos\mu)\big(\rho - \overset{(0)}{r}\big)}{\rho\overset{(0)}{r}\sin^2\mu} + \frac{a}{2}\sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{i-1}(\gamma_j\gamma_i)_{\mathrm{a}}^{\mathrm{r}'}(q_i\alpha^j - q_j\alpha^i)\frac{\lambda + \big(\overset{(0)}{r} - \rho\big)\cos\mu}{\rho\overset{(0)}{r}\sin^2\mu}.$$

Les décompositions du noyau de diffusion des spins demi-entiers donnent, comme celles des spins entiers, des décompositions *approchées* du propagateur. *Pour* $x \in \Omega_{x'}$, ces propagateurs approchés ont, en vertu de (10), *à partir du spin* 3/2, *un terme de diffusion non nul*, lié aux $\mathrm{P}_{\rho'_1\rho'_2}^{\alpha_1\alpha_2}$ calculés ([2]) pour les spins entiers $p \geqq 2$:

$$(18)\quad \left\langle {}^{(p+1/2)}\mathrm{G}_{\mathcal{R}'}^{\mathcal{A}}{}_{\mathrm{a}}^{\mathrm{r}'},\, f_{\mathcal{A}}^{\mathrm{a}}\right\rangle(x') = \sum_{u=1}^{p}\iiint_{\mathcal{E}_{x'}}\frac{z^{\underline{0}}}{|z^{\underline{0}}|}\,\frac{1}{4}\,(\gamma^{\sigma'}\gamma_\beta)_{\mathrm{a}}^{\mathrm{r}'}\,\mathrm{P}_{\rho'_u\sigma'}^{\alpha_u\beta}(x',x)\,f_{\rho_1\ldots\alpha_u\ldots\rho_p}^{\mathrm{a}}(x)\,d^4x - \frac{1}{4\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\left[{}^{(p)}\mathrm{T}_{\mathcal{R}'}^{\mathcal{A}}(x',x)\,.\,\tau_{\mathrm{a}}^{\mathrm{r}'}(x',x)\,.\,f_{\mathcal{A}}^{\mathrm{a}}(x)\right]_{x'}\lambda\sin\theta'\,d\lambda\,d\theta'\,d\theta''.$$

(*) Séance du 4 novembre 1963.

([1]) Y. Bruhat, *Acta Math.*, 88, 1952, p. 141-225; *Thèse*, chap. I et III.

([2]) J. Colleau, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 839 et 256, 1963, p. 4596.

([3]) A. Lichnerowicz, *Champs spinoriels et propagateurs en Relativité générale*, Cours professé au Collège de France en 1962 et 1963 (miméographié).

([4]) *Notations* : Aux repères spinoriels se rapportent les indices de *minuscule romaine*, égaux à 1, 2, 3, 4; aux repères tensoriels les indices *grecs*, égaux à 0, 1, 2, 3, ou *italiques*, égaux à 1, 2, 3, et les indices condensés de *ronde* : $\mathrm{U}_{\mathcal{A}} = \mathrm{U}_{\alpha_1\ldots\alpha_p}$. On *souligne* les indices relatifs aux coordonnées, et non ceux relatifs aux repères mobiles.

Matrices du changement de repère : $\mathrm{A}_{\varphi}^{\underline{\lambda}}$ et $\mathrm{A}_{\underline{\lambda}}^{\varphi}$; $\mathrm{A}_{\mathcal{B}}^{\underline{\mathcal{A}}} = \mathrm{A}_{\beta_1}^{\underline{\alpha_1}}\ldots\mathrm{A}_{\beta_p}^{\underline{\alpha_p}}$. Connexion riemannienne : $\mathrm{C}_{\psi\mu}^{\varphi}$; connexion spinorielle associée ([3]) : $\mathrm{C}_{\mathrm{m}\mu}^{\mathrm{n}}$.

Pour les autres notations, utilisées antérieurement, *voir* ([2]).

([5]) Comme en repère naturel, (5) et (9) ont une forme plus pratique pour les calculs :

$$\eta^{\varphi\psi}\,\nabla_\varphi t_{\rho'_1}^{\alpha_1}\,\nabla_\psi t_{\rho'_2}^{\alpha_2} = g^{\underline{ik}}\left\{\partial_{\underline{i}}\left[t_{\rho'_1}^{\alpha_1}\right]_{x'} + \left(\mathrm{A}_{\underline{i}}^{\varphi} - p_{\underline{i}}\mathrm{A}_{\underline{0}}^{\varphi}\right)\mathrm{C}_{\beta_1\varphi}^{\alpha_1}t_{\rho'_1}^{\beta_1}\right\}\left\{\partial_{\underline{k}}\left[t_{\rho'_2}^{\alpha_2}\right]_{x'} + \left(\mathrm{A}_{\underline{k}}^{\psi} - p_{\underline{k}}\mathrm{A}_{\underline{0}}^{\psi}\right)\mathrm{C}_{\beta_2\psi}^{\alpha_2}t_{\rho'_2}^{\beta_2}\right\},$$

ainsi que les termes analogues de (10), (12) et (14), avec le bi-spineur de transport.

([6]) Ce résultat s'étend à des tenseurs-spineurs quelconques, en utilisant un dalembertien proposé par Tran Van Tan (*Comptes rendus*, 255, 1962, p. 647).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Contribution à l'étude de la structure électronique des ions dans les cristaux. Cas de* Li^+. Note (*) de M. **Edmond Weislinger**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une méthode variationnelle est mise au point pour étudier le comportement des ions lors de leur insertion dans un réseau cristallin. La fonction d'onde est du type : produit d'une orbitale de Slater par une fonction de Fermi qui figure la coupure. On étudie l'énergie de compression, la variation du coefficient écran, l'acuité de coupure du nuage électronique et la variation de la polarisabilité.

Bases de la méthode. — L'équation des ondes pour l'ion comprimé s'écrit

$$H_0\psi_0 = E_0\psi_0, \quad \text{avec} \quad \psi_0 = \varphi F \quad \text{et} \quad F = \frac{1}{1+\exp\left(\frac{r-r_0}{\lambda}\right)} \quad \text{(fonction de Fermi)};$$

H_0, hamiltonien : dans le cas de l'ion Li^+ il s'écrit

$$H_0 = -\frac{u_0 e^2}{2}(\Delta_1+\Delta_2) + \frac{e^2}{r_{12}} - 3e^2\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right);$$

E_0, énergie de l'ion;
φ, orbitale de Slater;
r_0, rayon de la sphère dans laquelle le nuage électronique est confiné;
e, charge de l'électron;
λ, paramètre adapté par le minimum de l'énergie (méthode variationnelle). Son sens physique est l'acuité de la coupure effectuée sur la fonction d'onde.

On remarquera encore que l'orbitale de Slater contient le numéro atomique apparent z^*. Traité comme paramètre, la méthode variationnelle permet de suivre son évolution en fonction de r_0.

Application à l'ion Li^+. — En unités atomiques on pose $r_0 = u_0 a_0$, $r = ua_0$ et $\lambda = ta_0$, a_0 étant le rayon de la première orbitale de l'atome d'hydrogène.

Enfin, l'énergie de compression E_c est la différence entre l'énergie de l'ion libre ($u_0 = \infty$) et l'énergie quand l'ion est confiné dans une sphère de rayon u_0.

L'énergie de compression peut se mettre sous la forme de M. Born :

$$E_c = B r^{-n}, \quad \text{avec} \quad B = 1{,}3.10^{-10}, \quad n = 7{,}77 \quad (E_c \text{ en ergs})$$

ou sous la forme de Huggins (²) :

$$E_c = C \exp\frac{2(r_1-u)}{\rho}, \quad \text{avec} \quad \rho = 0{,}255.10^{-8}\ \text{cm}$$

à comparer avec la valeur $\rho = 0{,}345.10^{-8}$ cm indiquée par Huggins.

Commentaires. — Avec la valeur de $u_0 = 1{,}65$ on atteint la limite de la méthode variationnelle : l'énergie n'est plus minimisable par un choix du paramètre t. Les valeurs attribuées au rayon ionique par les cristal-

lographes (Goldschmidt), soit $r_0 = 0{,}78$ Å ou même par des considérations semi-empiriques (Pauling), soit $r_0 = 0{,}60$ Å semblent nettement trop faibles dans le cas de l'ion Li^+. La valeur plus récente de J. Krug [3] obtenue par analyse de Fourier fournit dans le cas de LiF un minimum

u_0.	t.	z^*.	E_c.
∞	-	2,6875 [1]	0
2,4	0,126	2,690	1,107
2,3	0,129	2,6905	1,715
2,2	0,1315	2,6925	2,645
2,1	0,135	2,693	4,053
2,0	0,140	2,695	6,170
1,95	0,142	2,696	7,592
1,90	0,145	2,6965	9,324
1,85	0,148	2,697	11,427
1,80	0,152	2,696	13,972
1,75	0,157	2,694	17,041
1,70	0,1635	2,6915	20,720
1,65	0,174	2,684	25,100

E_c est exprimé en 10^{-13} ergs.

de densité électronique pour $r_0 = 0{,}92$ Å, soit $u_0 = 1{,}74$. Cette valeur est en accord avec nos résultats, étant donné les valeurs qu'on peut s'attendre à trouver pour l'énergie de compression. Notons que cette énergie n'est pas connue dans le cas de l'ion Li^+.

Nous remarquerons encore que l'écran électrostatique moyen ne varie que de 4 % et peut être considéré comme constant lors de la compression et que l'acuité de coupure diminue avec la compression, ce qui indique le refus de la part du nuage électronique de se confiner dans des limites strictes.

Variation de la polarisabilité. — Une autre partie fait suite à un travail antérieur [(4), (5)] et concerne l'étude de la variation de polarisabilité de l'ion lors de l'insertion dans un réseau cristallin.

L'application d'un champ électrique f dirigé suivant l'axe Ox perturbe l'hamiltonien qui prend la nouvelle forme $H = H_0 - ef(x_1 + x_2)$, x_r étant les coordonnées des électrons de l'ion Li^+.

La fonction d'onde représentant le comportement de l'ion dans ces conditions est choisie de la forme

$$\psi = \psi_0[A_0 + A_1(x_1 + x_2)]$$

et l'énergie prend, dans ces conditions, la forme

$$E = E_0 - \frac{1}{2}\alpha f^2,$$

avec

$$\alpha = \frac{8a_0^3}{9}\left[\frac{\int_0^\infty u^4 \exp(-2z^* u)\, F^2\, du}{\int_0^\infty u^2 \exp(-2z^* u)\, F^2\, du}\right]^2 \quad \text{(polarisabilité de l'ion).}$$

Résultats :

u_0.	$10^{24}\alpha$ (cm³).	$\frac{d\alpha}{\alpha}$.
∞	0,022 70	0
3	0,022 665	0,001 5
2,4	0,022 26	0,019 7
2,2	0,021 80	0,041 3
2	0,020 91	0,085 5
1,95	0,020 69	0,097 1
1,9	0,020 33	0,121 5
1,85	0,019 995	0,135 5
1,8	0,019 625	0,156 5
1,75	0,019 15	0,185 5
1,7	0,018 66	0,216
1,65	0,018 1	0,254

Commentaires des résultats. — Comme prévu, la polarisabilité diminue avec la compression de l'ion. La loi n'est cependant pas linéaire. Nous avons reproduit les variations relatives de la polarisabilité car la valeur trouvée pour α dans le cas de l'ion libre a déjà été discutée dans un travail antérieur (1958). Nous y avions indiqué une méthode donnant une valeur acceptable de la polarisabilité des ions en partant de la valeur expérimentale de la polarisabilité du gaz rare, par adaptation du coefficient écran moyen. La valeur retenue pour Li^+ était ainsi $\alpha = 0{,}0287 . 10^{-24}$ cm³ et, grâce à la variation relative de la polarisabilité, on peut en déduire les valeurs définitives en fonction de la compression.

Nous faisons remarquer encore un point particulier étudié mais non reproduit dans les résultats : lorsque l'ion n'est que très peu perturbé, le facteur essentiel qui modifie la valeur de la polarisabilité est le numéro atomique apparent $z^\star$, ce qui est normal car pour l'ion libre il apparaît par une puissance quatrième au dénominateur de α. Par contre, l'acuité de coupure figurée par les valeurs prises par t a une importance assez considérable pour les fortes compressions, de sorte que ce paramètre doit être connu avec précision. Les valeurs numériques sont obtenues sur calculatrice automatique I. B. M. 650.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) C. ZENER, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 51.
(2) M. L. HUGGINS et J. E. MAYER, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 643.
(3) J. KRUG, H. WITTE et E. WOLFEL, *Z. Physik Chem.*, N. F., 4, 1955, p. 36.
(4) E. WEISLINGER, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 528.
(5) E. WEISLINGER, *Thèse 3e cycle*, Nancy, 1958.
(6) E. WEISLINGER, *Thèse d'État*, Nancy, 1963.

(Laboratoire de Chimie théorique, 1, rue Grandville, Faculté des Sciences, Nancy.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Désintégrations leptoniques des mésons* K *et hypérons* Σ. Note (*) de M. **Pierre Hillion**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie la règle $\Delta Q = \pm \Delta S$ en calculant les rapports de branchements des désintégrations leptoniques pour les mésons K et les hypérons Σ dans le cadre d'une théorie précédemment proposée (1) des interactions faibles.

1. La règle de sélection $\Delta Q = \Delta S$ sur la charge et l'étrangeté dans les interactions faibles implique pour les désintégrations leptoniques des mésons K les restrictions suivantes :

Processus permis.		Processus interdits.	
(1)	$\begin{cases} K^0 \to e^+ + \Pi^- + \nu, \\ \overline{K}^0 \to e^- + \Pi^+ + \tilde{\nu}; \end{cases}$	(1′)	$\begin{cases} K^0 \to e^- + \Pi^+ + \tilde{\nu}, \\ K^0 \to e^+ + \Pi^- + \nu; \end{cases}$
(2)	$\begin{cases} K^+ \to \Pi^+ + \Pi^- + e^+ + \nu, \\ K^+ \to \Pi^0 + \Pi^0 + e^+ + \nu; \end{cases}$	(2′)	$K^+ \to \Pi^+ + \Pi^+ + e^+ + \tilde{\nu};$
(3)	$\begin{cases} K^0 \to \Pi^- + \Pi^0 + e^+ + \nu, \\ \overline{K}^0 \to \Pi^+ + \Pi^0 + e^- + \tilde{\nu}; \end{cases}$	(3′)	$\begin{cases} K^0 \to \Pi^+ + \Pi^0 + e^- + \tilde{\nu}, \\ \overline{K}^0 \to \Pi^- + \Pi^0 + e^+ + \nu. \end{cases}$

Il est maintenant à peu près certain que la règle $\Delta Q = \Delta S$ n'est pas valable (2) pour les désintégrations K_{e_3} de telle sorte que les processus (1′) doivent avoir lieu. La situation est beaucoup moins claire (3) concernant $K^+_{e_4}$ où il semble qu'il y ait prépondérance des désintégrations avec $\Delta Q = \Delta S$.

Dans la théorie qu'on a proposée antérieurement (1), les interactions faibles sont invariantes sous le groupe $W - R_3$, isomorphe au groupe unimodulaire unitaire SU(2). Or les mésons Π forment un vecteur sous $W - R_3$, les mésons K un vecteur et un scalaire

$$\Phi_i^{\Pi} = \begin{cases} \dfrac{1}{i\sqrt{2}}(\varphi_{\Pi^+} - \varphi_{\Pi^-}), \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{\Pi^+} + \varphi_{\Pi^-}), \\ \varphi_{\Pi^0}; \end{cases} \tag{4}$$

$$\Phi_i^{K} = \begin{cases} \dfrac{1}{i\sqrt{2}}(\varphi_{K^+} - \varphi_{K^-}), \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{K^+} + \varphi_{K^-}), \\ \varphi_{K_0^2}; \end{cases} \tag{5}$$

$$\Phi_0^{K} = \varphi_{K_0^1}, \tag{6}$$

où K_0^1 et K_0^2 sont les combinaisons habituelles de K_0 et $\overline{K}_0$. Les courants leptoniques sont également des vecteurs mais dont la troisième composante est nulle ([4])

$$\Psi_i^{L}(\omega^*) = \begin{cases} \frac{1}{i}(\varphi_{e^+}\varphi_{\nu_e} - \varphi_{e^-}\varphi_{\tilde{\nu}_e}), \\ (\varphi_{e^+}\varphi_{\nu_e} + \varphi_{e^-}\varphi_{\tilde{\nu}_e}), \\ 0; \end{cases} \tag{7}$$

$$\Psi_i'^{L}(\omega^*) = \begin{cases} \frac{1}{i}(\varphi_{\mu^+}\varphi_{\nu_\mu} - \varphi_{\mu^-}\varphi_{\tilde{\nu}_\mu}), \\ (\varphi_{\mu^+}\varphi_{\nu_\mu} + \varphi_{\mu^-}\varphi_{\tilde{\nu}_\mu}), \\ 0. \end{cases} \tag{8}$$

L'invariance sous $W - R_3$ implique que l'état final est un vecteur sous $W - R_3$.

Les processus K_{e_3} correspondent aux possibilités suivantes :

$$\Phi_i^K \to \varepsilon_{ijk}\Phi_j^\Pi \Psi_k^L, \qquad \Phi_0^K \to \Phi_i^\Pi \Psi_i^L; \tag{9}$$

$$\Phi_i^K \to \varepsilon_{isk}\Phi_j^\Pi \Psi_k^{L'}, \qquad \Phi_0^K \to \Phi_i^\Pi \Psi_i'^L. \tag{10}$$

De (9), on extrait les désintégrations

$$K_0^2 \to \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{\Pi^+}\varphi_{e^-}\varphi_{\tilde{\nu}_e} - \varphi_{\Pi^-}\varphi_{e^+}\varphi_{\nu_e}),$$

$$K_0^2 \to \sqrt{2}(\varphi_{\Pi^+}\varphi_{e^-}\varphi_{\tilde{\nu}_e} + \varphi_{\Pi^-}\varphi_{e^+}\varphi_{\nu_e})$$

en accord avec la violation de la règle $\Delta Q = \Delta S$. En outre, on a précédemment calculé ([1]) les rapports de branchement des désintégrations (9) et ceux-ci semblent correspondre aux valeurs expérimentales.

La comparaison de (9) et (10) donne le rapport de branchement

$$\frac{\Gamma(K^+ \to \Pi^0 + e^+ + \nu_e)}{\Gamma(K^+ \to \Pi^+ + \mu^+ + \nu_\mu)} = 1$$

[valeur mesurée ([5]) : 0,96 ± 0,16].

Sous les processus K_e, on a les deux possibilités

$$\Phi_i^K \to \Phi_k^\Pi \Phi_k^\Pi \Psi_i^L; \tag{11}$$

$$\Phi_i^K \to \Phi_k^\Pi \Psi_k^L \Phi_i^\Pi. \tag{12}$$

Soit en introduisant deux paramètres λ et μ.

$$\Phi_i^K \to \lambda(\varphi_{\Pi^+}\varphi_{\Pi^-} + \varphi_{\Pi^-}\varphi_{\Pi^+} + \varphi_{\Pi^0}\varphi_{\Pi^0})\Psi_i^L + \frac{\mu}{\sqrt{2}}(\varphi_{\Pi^+}\varphi_{e^-}\varphi_{\tilde{\nu}_e} + \varphi_{e^-}\varphi_{\tilde{\nu}_e}\varphi_{\Pi^+} + \varphi_{\Pi^-}\varphi_{e^+}\varphi_{\nu_e} + \varphi_{e^+}\varphi_{\nu_e}\varphi_{\Pi^-})\Phi_i^\Pi. \tag{13}$$

La relation (13) fournit les résultats suivants :

1° $\Delta Q = \Delta S$ correspond à $\mu = 0$;

2° K_0^1 ne peut se désintégrer suivant les modes $\Pi^\pm + \Pi^0 + e^\mp + \nu$;

3° les rapports de branchement sont

$$\frac{\Gamma(K^+ \to \Pi^+ + \Pi^- + e^+ + \nu_e)}{\Gamma(K^+ \to \Pi^+ + \Pi^+ + e^- + \nu_e)} = \frac{4\lambda^2 + \mu^2}{\mu^2}; \tag{14}$$

$$\frac{\Gamma(K^+ \to \Pi^+ + \Pi^- + e^+ + \nu_e)}{\Gamma(K^+ \to \Pi^0 + \Pi^0 + e^+ + \nu_e)} = \frac{4\lambda^2 + \mu^2}{2\lambda^2}; \tag{15}$$

$$\frac{\Gamma(K^+ \to \Pi^+ + \Pi^- + e^+ + \nu_e)}{\Gamma(K_0^2 \to \Pi^\pm + \Pi^0 + e^\mp + \tilde{\nu}_e)} = \frac{4\lambda^2 + \mu^2}{2\mu^2}. \tag{16}$$

Chadan et Oneda [6] trouvent pour ces deux derniers rapports respectivement 8,3/3,5 et 8,3/2,9, ce qui correspond sensiblement à $\lambda = \mu$. Dans cette hypothèse, le premier rapport a pour valeur 5. Ainsi les désintégrations avec $\Delta Q = \Delta S$ seraient cinq fois plus fréquentes que les autres.

2. Considérons les désintégrations leptoniques des Σ :

$$\Sigma^\pm \to B^0 + L^\pm + L^0,$$

où B^0 est n ou Λ^0, $L^\pm$, L^0 désignant respectivement des leptons chargés et neutres.

a. Désintégrations de Σ^-. — Un état Φ^W sous $W - R_3$ est caractérisé par la valeur de l'isospin faible I^W et de sa troisième composante $I_3^W = I_3 + (S/2)$. On a ainsi [1] :

$$\Phi^W_{\Sigma^-} = \Phi^W_{\frac{3}{2},-\frac{3}{2}}, \qquad \Phi^W_B = \Phi^W_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}, \qquad \Phi^W_{(L^-, L^0)} = \Phi^W_{1,-1}, \qquad \text{donc} \quad \Phi^W_{B^0 L^- L^0} = \Phi^W_{\frac{3}{2},-\frac{3}{2}},$$

d'où

$$\Phi^W_{\Sigma^-} \to \Phi^W_{B^0 L^- L^0}. \tag{17}$$

b. Désintégrations de Σ^+. — $\Phi^W_{\Sigma^+}$ appartient [1] à $\Phi^W_{3/2,1/2}$ et $\Phi^W_{1/2,1/2}$, compte tenu des expressions des spineurs [1] sous $W - R_3$, on calcule aisément que, dans un mélange $\cos\theta\,\Phi^W_{3/2,1/2} + \sin\theta\,\Phi^W_{1/2,1/2}$, il intervient avec la proportion η :

$$\eta = \left| \frac{1}{\sqrt{3}} \cos\theta + \sqrt{\frac{2}{3}} \sin\theta \right|^2. \tag{18}$$

Comme $\Phi^W_{L^+ L_0} = \Phi^W_{(1,1)}$, alors

$$\Phi^W_{B^0 L^+ L^0} \in \cos\varphi\,\Phi^W_{\frac{3}{2},\frac{1}{2}} + \sin\varphi\,\Phi^W_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}.$$

S'il existe un courant neutre $\Phi^W_{L^0 L^0} = \Phi^W_{1,0}$, en désignant par B^+ l'autre composante du spineur auquel appartient B_0, $\Phi^W_{B^+} = \Phi^W_{1,1/2}$ et à l'aide des paramètres de Clebsch-Gordan, il vient

$$\cos\varphi\,\Phi^W_{\frac{3}{2},\frac{1}{2}} + \sin\varphi\,\Phi^W_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} = \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos\varphi + \sqrt{\frac{2}{3}} \sin\varphi \right) \Phi_{B_0 L^+ L^0} + \left(\sqrt{\frac{2}{3}} \cos\varphi \sqrt{\frac{1}{3}} \sin\varphi \right) \Phi_{B^+ L_0 L_0} \tag{19}$$

et l'on déduit de (18) et (19) :

$$\Phi^W_{\Sigma^+} \to \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos\theta + \sqrt{\frac{2}{3}} \sin\theta \right)^2 \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos\varphi + \sqrt{\frac{2}{3}} \sin\varphi \right)^2. \tag{20}$$

La comparaison de (17) et (20) fournit le rapport de branchement

$$\frac{\Gamma(\Sigma^+\to B^0+L^++L^0)}{\Gamma(\Sigma^-\to 0^0+L^-+L^0)}=\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\cos\theta+\sqrt{\frac{2}{3}}\sin\theta\right)^2\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\cos\varphi+\sqrt{\frac{2}{3}}\sin\varphi\right)^2$$

qui se réduit en l'absence de courant leptonique neutre, seul cas qu'on considère, à

$$\frac{\Gamma(\Sigma^+\to B^0+L^++L^0)}{\Gamma(\Sigma^-\to B^0+L^-+L^+)}=\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\cos\theta+\sqrt{\frac{2}{3}}\sin\theta\right)^2. \tag{21}$$

En particulier, pour $\theta=0$ (pur état initial $I^w=3/2$), le rapport (21) donne la valeur 1/3, qui pour $B^0=\Lambda^0$ et $L^\mp\equiv e^\mp$, semble être en accord avec les résultats expérimentaux récents [7] ($10\,\Sigma^-\to\Lambda^0+e^-+\nu$ pour $(3\Sigma^+\to\Lambda^0+e^+\nu)$.

$(3\Sigma^+\to\Lambda^0+e^+\nu)$.

Par contre, le rapport $\Gamma(\Sigma^+\to n+\mu^++\nu)/\Gamma(\Sigma^-\to n+\mu^-+\nu)$ serait beaucoup plus faible [8].

On remarque facilement que la valeur maximale du rapport (27) est l'unité, ce qui explique pourquoi les réactions avec $\Delta S=\Delta Q$ sont prépondérantes [9].

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) P. Hillion, *Nucl. Phys.*, 40, 1963, p. 495.

(2) G. Alexander, S. P. Almeida et F. S. Crawford, *Proceedings of the international conference on high energy physics*, C. E. R. N., 1962, p. 448.

(3) E. L. Koller et coll., *Phys. Rev. Lett.*, 9, 1962, p. 328; V. Bisi et coll., *Phys. Rev. Lett.*, 10, 1963, p. 498; R. W. Birge et coll., *Phys. Rev. Lett.*, 11, 1963, p. 35.

(4) P. Hillion, *Nucl. Phys.*, 48, 1963, p. 545.

(5) B. P. Roe et coll., *Phys. Rev. Lett.*, 7, 1961, p. 346.

(6) K. Chadan et S. Oneda, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 1959, p. 292.

(7) H. Courant et coll., in Résumés des Communications présentées à la Conférence de Sienne (octobre 1963).

(8) A la Conférence de Sienne des valeurs de 0,02 à 0,05 auraient été données; ces résultats m'ont été indiqués par J.-P. Vigier.

(9) Dans un travail antérieur (4), où n'était pas considérée la possibilité d'un mélange pour l'état initial Φ_{Σ}^{w} on obtient des résultats évidemment différents.

ÉLECTRICITÉ. — *Classification des quadripôles dissipatifs en hyperfréquence.* Note (*) de MM. **Henri Baudrand** et **Serge Lefeuvre**, transmise par M. Léopold Escande.

Par l'introduction d'un invariant dans les quadripôles dissipatifs, les auteurs mettent en évidence l'existence des quadripôles électriquement à pertes réparties, et à pertes localisées.

Soient deux quadripôles D_1, D_2, nous dirons qu'ils appartiennent à la même famille si l'on peut trouver deux quadripôles Q_1, Q_2 non dissipatifs tels que

$$q_1 d_1 q_2 = d_2,$$

q_1, q_2, d_1, d_2 étant les matrices d'onde de Q_1, Q_2, D_1, D_2.

A toute matrice

$$d = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{vmatrix}$$

et à la matrice

$$d^r = \begin{vmatrix} c_{11}^{\star} & -c_{21}^{\star} \\ -c_{12}^{\star} & c_{22}^{\star} \end{vmatrix}$$

on peut associer

$$P = dd^r = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{vmatrix} . \begin{vmatrix} c_{11}^{\star} & -c_{21}^{\star} \\ -c_{12}^{\star} & c_{22}^{\star} \end{vmatrix}.$$

En appliquant la définition (1) nous avons démontré qu'une condition nécessaire et suffisante pour que deux quadripôles D_1, D_2 appartiennent à la même famille est que leurs matrices P_1, P_2 vérifient

$$P_2 = q_1 P_1 q_1^{-1},$$

q_1 étant la matrice d'onde d'un quadripôle sans pertes.

P_1 est transmuée de P_2, les valeurs propres de P_1 sont donc les mêmes que celles de P_2. L'équation caractéristique s'écrit

$$\lambda^2 - [\,|c_{11}|^2 + |c_{22}|^2 - |c_{12}|^2 - |c_{21}|^2\,]\,\lambda + 1 = 0;$$

l'expression

$$T = |c_{11}|^2 + |c_{22}|^2 - |c_{22}|^2 - |c_{21}|^2$$

a donc la même valeur pour tous les quadripôles d'une même famille.

En tenant compte des relations énergétiques reliant les coefficients de transmission r_{11} r_{12} r_{22} d'un quadripôle passif, on vérifie que $T \geqq 2$.

Deux cas se présentent :

1° $T > 2$, P deux valeurs propres distinctes λ_1 et $1/\lambda_1$ supérieures à zéro.

P peut s'écrire

$$P = c \begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\lambda_1} \end{vmatrix} c^{-1} = P^r = c^{-1^r} \begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\lambda_1} \end{vmatrix} c^r,$$

la matrice c vérifie

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\lambda_1} \end{vmatrix} c^r c = c^r c \begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\lambda_1} \end{vmatrix},$$

donc $c^r c$ est une matrice diagonale; comme c est définie à une matrice diagonale près à droite, nous pouvons choisir $c^r c = I$, ce qui exprime que la matrice c peut être la matrice d'onde d'un quadripôle sans perte.

La famille possède un quadripôle particulier dont la matrice P est diagonale. Nous constatons que ce quadripôle est un atténuateur dont le coefficient de transmission est $1/\sqrt{\lambda_1}$. En outre, nous avons démontré que c'est ce quadripôle qui transmet le plus de puissance de tous les quadripôles de la famille.

2° Si $T = 2$, les valeurs propres sont égales à 1.

P peut s'écrire

$$P = \begin{vmatrix} 1 + a & a e^{j\varphi} \\ -a e^{-j\varphi} & 1 - a \end{vmatrix} \quad (a \text{ réel positif}).$$

On peut trouver un quadripôle sans perte Q dont la matrice d'onde est

$$q = \begin{vmatrix} \alpha & \beta \\ \beta^* & \alpha^* \end{vmatrix}$$

tel que qPq^{-1} soit une matrice dont tous les termes sont réels. Il suffit de choisir α et β tels que

$$\beta = \beta_0 e^{j\frac{\varphi}{2}}, \qquad \alpha = \alpha_0 e^{-j\frac{\varphi}{2}},$$

$$P_1 = qPq^{-1} = \begin{vmatrix} 1 + a' & a' \\ -a' & 1 - a' \end{vmatrix},$$

la matrice P_1 peut correspondre à une admittance y vérifiant $(y + y^*)/2 = a'$.

Un quadripôle particulier de la famille est une admittance y.

Il existe donc deux catégories de quadripôles dissipatifs. Ceux qui vérifient $T > 2$ équivalent à deux quadripôles non dissipatifs séparés par un atténuateur. Ceux qui vérifient $T = 2$ équivalent à deux quadripôles non dissipatifs séparés par une admittance complexe.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(Laboratoire d'Électronique et Haute fréquence, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue Camichel, Toulouse.)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur certains effets d'instabilité électromécanique.* Note (*) de M. **Matéi Marinesco**, transmise par M. Louis Néel.

Description des effets. — On apprend en Électrotechnique que, pour un électroaimant à noyau plongeur (*fig.* 1), alimenté en courant continu ou en courant alternatif, en raison des propriétés des forces électromagnétiques d'attraction ainsi que pour des raisons de symétrie, la position centrale du noyau (position correspondant au flux maximal) est toujours une position d'équilibre stable. Cette affirmation ne correspond pas à la réalité puisque, dans certaines conditions que nous allons préciser par la suite, la position centrale du noyau devient instable. Ce phénomène d'instabilité peut prendre l'un des trois aspects suivants :

1° ou bien le noyau quitte spontanément la position centrale qui devient instable, et s'engage dans une suite d'oscillations d'amplitude croissante, aboutissant à un régime d'équilibre, dynamique, *stable*, caractérisé par un mouvement oscillatoire effectué à amplitude constante, ayant une fréquence égale à la moitié de celle du courant d'alimentation;

2° ou bien, le noyau quittant spontanément la position centrale est projeté en dehors de la bobine de l'électro, après avoir effectué quelques oscillations d'amplitude croissante autour du centre;

3° ou enfin, le phénomène peut aussi prendre l'aspect suivant : écartant le noyau de sa position centrale, d'équilibre stable, il y revient après une série d'oscillations amorties, pourvu que cet écart ne dépasse une certaine valeur critique; celle-ci une fois dépassée, le noyau ne revient plus à sa position centrale mais s'en écarte par une série d'oscillations d'amplitude croissante, le phénomène continuant sa marche suivant l'un des deux premiers aspects déjà signalés. C'est la position correspondant à l'écart critique qui est, dans ce cas, une position d'équilibre instable.

Explication qualitative des phénomènes. — Tous ces effets, d'apparence paradoxale, à cause de la difficulté que nous éprouvons à nous imaginer des forces d'attraction centrales, agissant comme le feraient des forces répulsives, par rapport à ce centre, en éloignant le noyau du centre d'attraction, peuvent trouver une explication physique simple. En effet, en supposant qu'à chaque demi-période du mouvement d'amplitude si petite qu'elle soit, le travail des forces électromagnétiques est plus grand que le travail des forces de réaction, dues à la charge du noyau; il est évident que, dans de telles conditions, l'amplitude des oscillations ira en augmentant jusqu'à ce qu'il y ait égalité des deux travaux. Il s'agit donc d'établir les conditions pour lesquelles a lieu l'inégalité initiale des deux travaux, dans le sens indiqué, qui doit être évidemment contraire à celui

qui a lieu dans les conditions habituelles d'alimentation de ces électro-aimants et qui fait de la position centrale une position d'équilibre stable.

Expression du travail maximal des forces électromagnétiques. — Pour assurer l'inégalité requise par l'instabilité de la position centrale du noyau, il faudra que nous cherchions l'expression du travail maximal des forces électromagnétiques. Si l'inégalité nécessaire a lieu pour ce travail maximal, elle pourrait avoir lieu aussi bien pour un travail moindre; sinon, elle ne pourrait jamais avoir lieu.

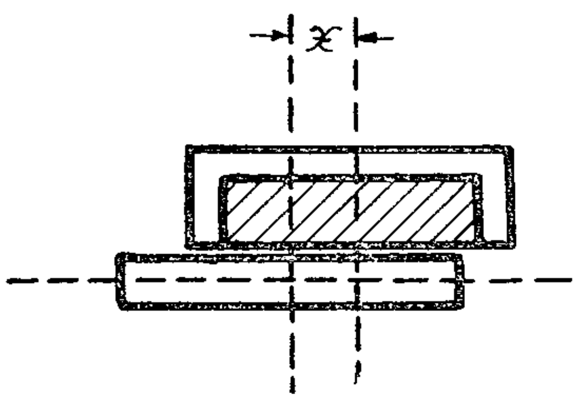


Fig. 1.

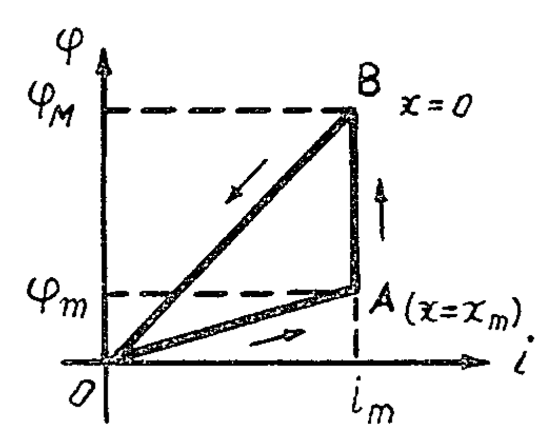


Fig. 2.

Pour un changement d'état périodique, l'expression du travail est donnée par

$$\mathcal{E}_{em} = \int_{(c)} i\, d\varphi = -\int_{(c)} \varphi\, di, \tag{1}$$

c'est-à-dire par l'intégrale curviligne le long du contour fermé (c) décrit dans le plan des phases (φ, i) dans le sens positif (trigonométrique) pendant une période du courant. Admettant que le courant varie périodiquement entre O et i_m, le contour passe par l'origine. Le contour d'aire maximal sera celui illustré dans la figure 2, où la portion OA sera décrite pour $i = i_m$ et la portion BO sera décrite pour $x = 0$. Si les changements d'état ont lieu dans le domaine linéaire de la courbe de magnétisation du matériau, OA et BO sont des droites. Un tel contour pourra être décrit effectivement ainsi qu'on peut le démontrer si $i\,(t)$ a la forme d'impulsions rectangulaires séparées par des intervalles de même durée que celle des impulsions et si la fréquence de ces impulsions de courant [qui doit être égale au double de celle de $x\,(t)$] satisfait à une condition de résonance électromécanique suivant la relation

$$f = a\sqrt{\frac{k}{m}}, \tag{2}$$

où k représente le rapport entre le travail des forces électromagnétiques le long du chemin parcouru par le noyau et le carré de la longueur de ce chemin, m la masse de l'équipage mobile (noyau + charge) et a une constante qui dépend de la nature de la charge.

Admettons pour $\varphi(x, i)$ l'expression

$$\varphi = \mathrm{L}\left(1 + \frac{\mathrm{K}}{1 + ax^2}\right)i, \tag{3}$$

où K, L et a sont les constantes, tant que la saturation n'intervient pas, et, en évaluant l'intégrale curviligne (1) le long du contour OA BO, on obtient pour le travail des forces électromagnétiques l'expression

$$\mathcal{T}_{em} = \frac{1}{2}\mathrm{KL}i_m^2 \frac{ax_m^2}{1 + ax_m^2} = \mathcal{T}_0 \frac{ax_m^2}{1 + ax_m^2}. \tag{4}$$

Nous avons tracé dans le plan $(\mathcal{T}_{em}, x_m)$ (*fig.* 3), la courbe $\mathcal{T}_{em}(x_m)$ d'après (4).

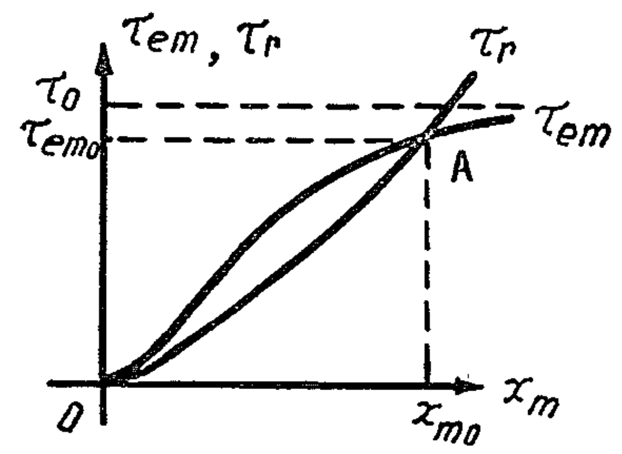


Fig. 3.

Calcul du travail $\mathcal{T}_r$ des forces dues a une charge résistive. — Pour une charge résistive due, par exemple, à un frottement visqueux et en supposant le mouvement sinusoïdal, nous aurons

$$\mathcal{T}_0 = \left(\frac{\pi^2}{2}\frac{r}{\mathrm{T}}\right)x_m^2, \tag{5}$$

où r = coefficient de frottement; T, période du courant.

Nous avons porté sur la même figure 3 la courbe $\mathcal{T}_r(x_m)$ suivant (5), courbe qui est une parabole.

Analyse quantitative des effets d'instabilité. — Tous les phénomènes d'instabilité décrits au début trouvent une interprétation quantitative simple sur le graphique des deux courbes telles que $\mathcal{T}_{em}(x_m)$ et $\mathcal{T}_r(x_m)$. C'est ainsi que pour le cas d'une charge constituée par une résistance visqueuse, l'amplitude de x_m du régime oscillatoire permanent est donnée par l'abscisse du point d'intersection de $\mathcal{T}_{em}(x_m)$ avec $\mathcal{T}_r(x_m)$. Posons donc $\mathcal{T}_{em} = \mathcal{T}_r$; nous obtenons

$$x_{m0} = \sqrt{\frac{\mathcal{T}_0}{\mathrm{K}} - \frac{1}{a}}, \tag{6}$$

(6) nous montre que pour qu'il y ait régime oscillatoire permanent, il faut que

$$a\mathcal{T}_0 > \mathrm{K}.$$

L'inégalité (7) exprime simplement le fait que la courbure de $\mathcal{E}_{em}(x_m)$ à l'origine est plus grande que la courbure de $\mathcal{E}_r(x_m)$ au même point, ce qui est immédiatement mis en évidence sur la figure 3.

De même, on voit ainsi que, dans les conditions de cette même inégalité, A est un point de fonctionnement stable, tandis que O est un point de fonctionnement instable. En effet, au point A, l'effet s'oppose à la cause, tandis qu'au point O l'effet s'ajoute à la cause.

Dans le cas où $a\mathcal{E}_0 \leqq K$, il n'y a qu'un seul point de contact des deux courbes : c'est l'origine qui représente cette fois-ci un état d'équilibre stable, le seul connu jusqu'à présent. Enfin, on voit de même que pour une charge résistive visqueuse, il n'y a au maximum, que deux points de contact de $\mathcal{E}_{em}$ avec $\mathcal{E}_r$ et que, si la courbe de charge était une droite passant par l'origine il est possible que nous ayons trois points de contact entre $\mathcal{E}_{em}$ et $\mathcal{E}_r$, le point de milieu étant un point d'équilibre instable.

APPLICATION. — En mettant en valeur les effets d'instabilité que nous venons de décrire, on peut réaliser des moteurs linéaires pour actionner directement des pompes à piston, des compresseurs, des pompes à injection, etc., moteurs démarrant en pleine charge et ayant un rendement élevé.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(*Académie de la République Populaire Roumaine, rue Calea Victoriei, Bucarest, Roumanie.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Excitation des spectres d'émission atomique des halogènes dans l'arc continu grâce à l'utilisation d'une atmosphère d'hélium.* Note (*) de Mmes **Jacqueline Vilnat, Jeannine Debras-Guédon** et M. **Al El Dine Abdellatif**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

En réalisant autour et dans l'intervalle compris entre les électrodes d'un arc continu une atmosphère d'hélium grâce à un dispositif spécialement conçu (électrode soufflante), on a pu exciter les raies d'éléments qui n'émettent pas normalement dans l'arc : les halogènes chlore, brome, iode, fluor, ainsi que le soufre et le sélénium. On a obtenu également des raies d'hélium.

Depuis de nombreuses années, les chercheurs qui se consacrent à l'analyse spectrale se sont penchés sur le problème de l'émission des raies spectrales des halogènes, raies à haut potentiel d'excitation, et qui n'apparaissent qu'en tube à décharge ou par excitation à haute fréquence. Il est évident que, du fait de cette excitation difficile, pour une analyse courante il est impossible d'obtenir la sortie des raies de ces éléments conjointement à celles de tous les autres atomes présents en une émission comme il est très souvent souhaitable de pouvoir le réaliser. Aussi nous sommes-nous penchés sur ce problème dans un but déjà uniquement qualitatif, tout au moins dans un premier temps.

Le Docteur A. Abdellatif a conçu un dispositif qu'il a appelé « électrode soufflante » et qui permet d'entourer l'intervalle entre les électrodes d'une atmosphère gazeuse de nature déterminée, sans pour autant introduire la gêne d'une enceinte fermée. La figure 1 donne un schéma de ce dispositif qui a la particularité de permettre l'arrivée du gaz, non seulement longitudinalement aux parois de l'électrode de carbone mais également par un conduit cylindrique percé tout au long de l'axe de celle-ci qui doit servir de contre-électrode lors de l'émission spectrale. Le fait d'utiliser cette électrode creuse (qui, par ailleurs, peut être métallique) et d'amener ainsi le gaz exactement dans l'entrode améliore certaines performances du dispositif.

L'application de cette idée a été étudiée par l'auteur avec une équipe de spécialistes dont : Mmes Debras-Guédon et Vilnat, MM. Louvrier et I. A. Voinovitch.

Des observations faites sur des spectres d'émission obtenus avec divers éléments au moyen d'une excitation par l'arc continu en atmosphère d'argon, réalisée avec « l'électrode soufflante », ont conduit à l'idée suivante : le gaz présent semble en quelque sorte « niveler électriquement » l'énergie fournie par la décharge et devant servir pour l'excitation, dans un domaine étroitement lié avec ses propres niveaux d'énergie (résonance de l'atome neutre et ionisation). De ce fait, en utilisant l'argon, on a pu modifier l'aspect habituel des spectres obtenus en atmosphère normale et

émettre, pour chaque élément, de façon préférentielle, donc avec plus d'intensité, les raies dont les énergies d'excitation appartiennent au domaine énergétique délimité par les énergies de résonance et d'ionisation du gaz. Il semblait alors possible, en choisissant un gaz pour lequel le domaine ainsi défini est plus haut placé dans l'échelle des énergies : l'hélium par exemple, et avec une intensité suffisante, d'atteindre des raies dont les potentiels d'excitation sont relativement élevés comme celles du chlore, du brome, de l'iode, du fluor, du soufre et du sélénium.

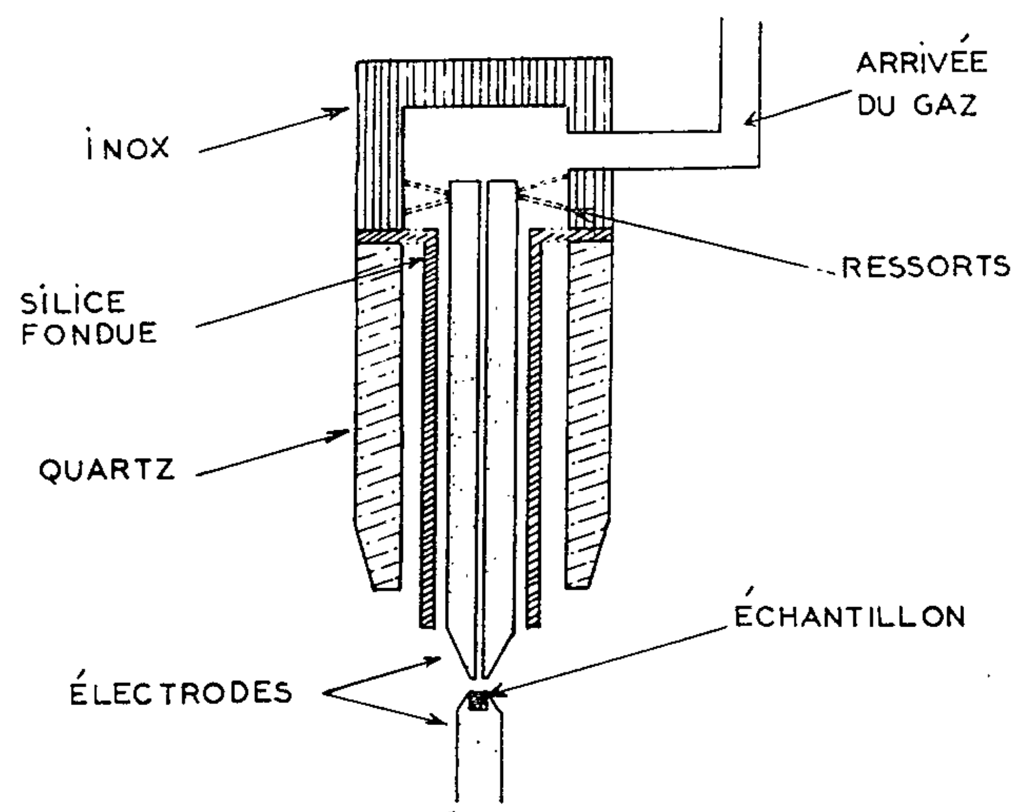


Fig. 1. — Électrode soufflante.

Cette expérience a été réalisée : on a utilisé l'hélium, un arc continu de 15 A, des temps de pose de 15 à 30 s, la tension entre électrodes est d'environ 370 V avant amorçage et chute à 35 V pendant l'émission. On a introduit dans le cratère de l'électrode inférieure (anode) successivement des sels alcalins auxquels on a ajouté une quantité égale de graphite (ClNa, BrK, IK, FNa, SO_4Na_2), puis un sulfure d'antimoine sans graphite

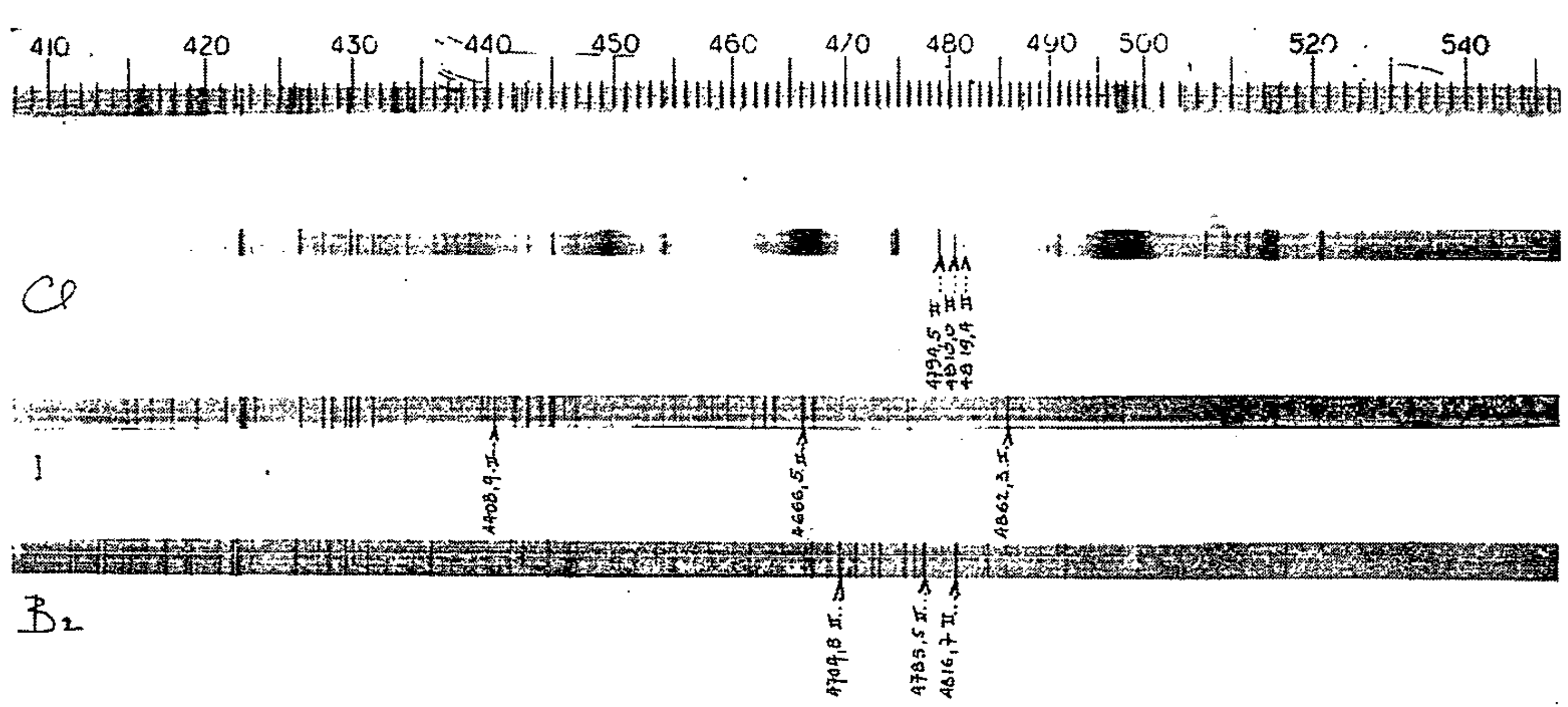


Fig. 2.

et enfin une poudre de sélénium pur. On a obtenu de cette sorte des spectres assez complets de Cl, Br, I, F, S et Se dont les raies les plus intenses sont données dans le tableau ci-contre avec les domaines des énergies d'excitation atteintes pour chacun. Quelques portions caractéristiques des spectres ainsi obtenus sont réunies dans la figure 2 avec indications de certaines longueurs d'ondes. Nous pensons continuer l'étude de ce problème de façon plus détaillée et voir l'influence des différents cations sur l'excitation des éléments précités.

	Raies détectées. — Potentiels d'excitation les plus bas.			Raies détectées. — Potentiels d'excitation les plus élevés.		
Éléments.	λ (Å).		Potentiel d'excitation (eV).	λ (Å).		Potentiel d'excitation (eV).
Cl	4 601,0	I	11,9	3 827,6	II	34,4
Br	4 472,6	I	10,6	4 704,8	II	26,1
I	5 234,6	I	9,2	4 408,9	II	25,6
F	6 856,0	I	14,5	6 239,6	I	14,6
S	3 993,5	II	27,7	4 028,7	II	29,3
Se	4 730,7	I	8,6	4 844,9	II	24,5
He	3 888,6	I	23,0	4 471,4		23,7

Signalons, d'autre part, qu'il est connu que l'arc électrique fournit pendant les premières microsecondes de l'allumage des raies à haut potentiel d'énergie (raies IV, puis III, puis II et enfin les raies d'atomes neutres quand l'équilibre thermique est réalisé).

Il semble, dans notre cas, que le courant d'hélium réalise un état permanent de plasma hors d'équilibre qui facilite l'obtention de raies à haut potentiel d'excitation.

Conclusion. — Grâce à l'utilisation d'une atmosphère d'hélium réalisée autour des électrodes par un dispositif de conception très simple, il a été possible d'obtenir le spectre des éléments : Cl, Br, I, F, S et Se avec une excitation normale par arc continu de 15 A.

(*) Séance du 7 novembre 1963.

Société Française de Céramiques,
Centre National d'Études et *Recherches Céramiques,*
23, *rue de Cronstadt, Paris,* 15e.

RADIOACTIVITÉ. — *Une nouvelle méthode de dosage de certains produits de fission gazeux.* Note (*) de MM. **André Bouville**, **Daniel Blanc**, **Jacques Couly** et **Jacques Fontan**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous avons adapté notre méthode de dosage des gaz radioactifs naturels ([1]) à la détection des gaz radioactifs artificiels possédant une chaîne de descendants solides. Il s'agit des isotopes du krypton (88 à 97) et de ceux du xénon (138 à 144).

Introduction. — Nous avons obtenu les gaz de fission par irradiation neutronique d'une plaque d'uranium métallique placée dans un canal de la pile EL 2 du Centre d'Études nucléaires de Saclay; les gaz sont entraînés par un courant de CO_2, ce qui évite la formation de ^{41}A. Le courant gazeux traverse un filtre de papier qui le débarrasse de tous les produits solides; il pénètre ensuite dans un volume étanche, où une partie des gaz radioactifs se désintègre. Les descendants solides formés sont fixés, à la sortie de ce volume étanche, sur un filtre dont on mesure l'activité β. Nous avons déduit la période et la nature des produits collectés de la forme des courbes de croissance et de décroissance de l'activité du filtre. Une spectrométrie γ a permis de confirmer nos résultats.

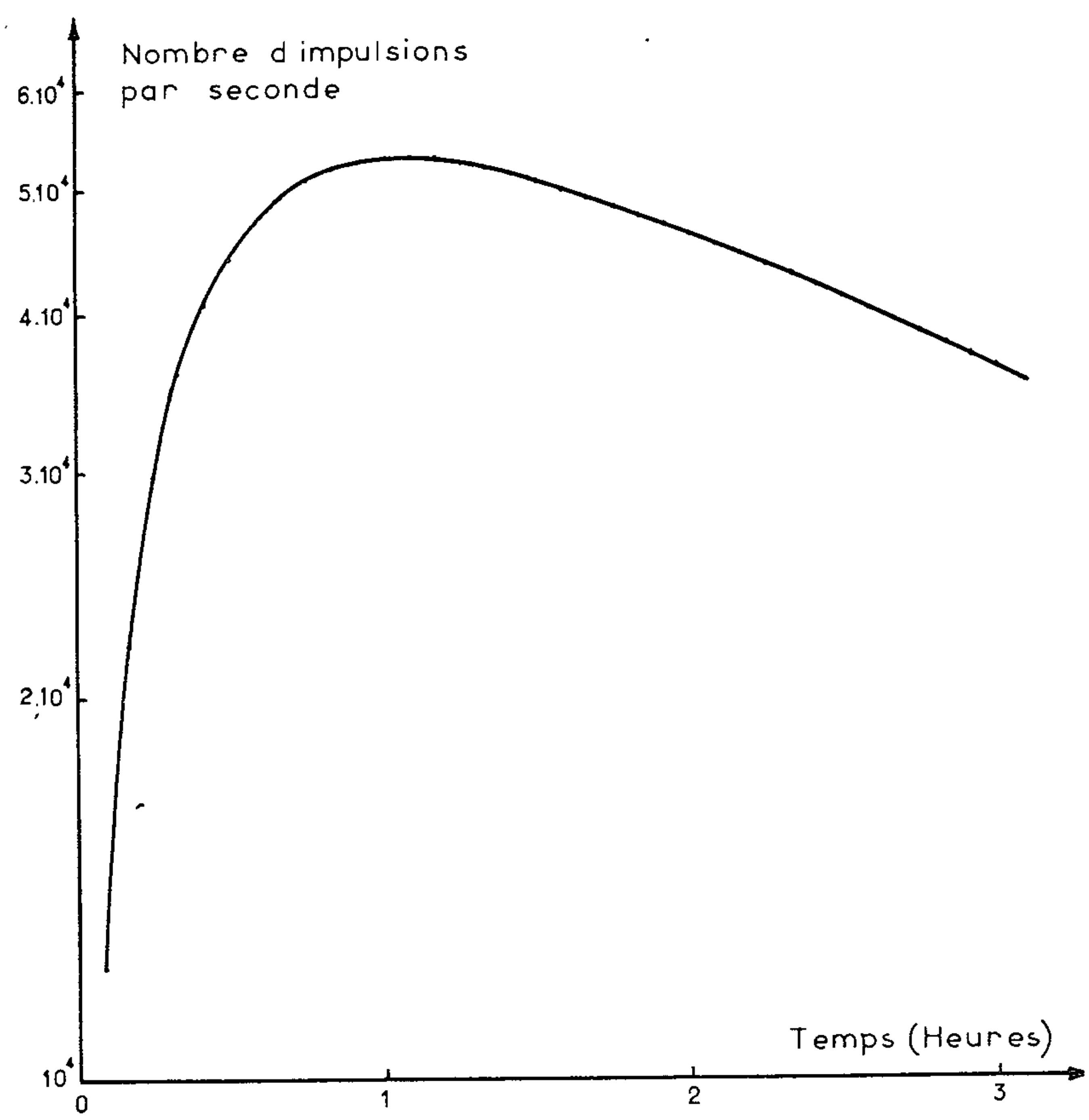


Fig. 1.

Cas du ^{88}Kr. — Nous nous sommes fixé comme premier objectif le dosage sélectif du ^{88}Kr (T = 2,8 h). Nous introduisons les gaz de fission pendant un bref instant pour ne pas polluer le filtre de sortie; les gaz à période courte sont éliminés en laissant reposer le mélange dans la chambre de désintégration ([2]) pendant 2 h. Ce laps de temps écoulé, nous effectuons un cyclage continu du CO_2, sans que le courant gazeux passe sur la capsule d'uranium irradiée. On isole ainsi le ^{88}Kr et le ^{135}Xe. Le ^{135}Xe (T = 9,2 h) donne bien un descendant solide radioactif mais à période trop longue (T = 2,9.10^{6} ans) pour fournir, dans les conditions

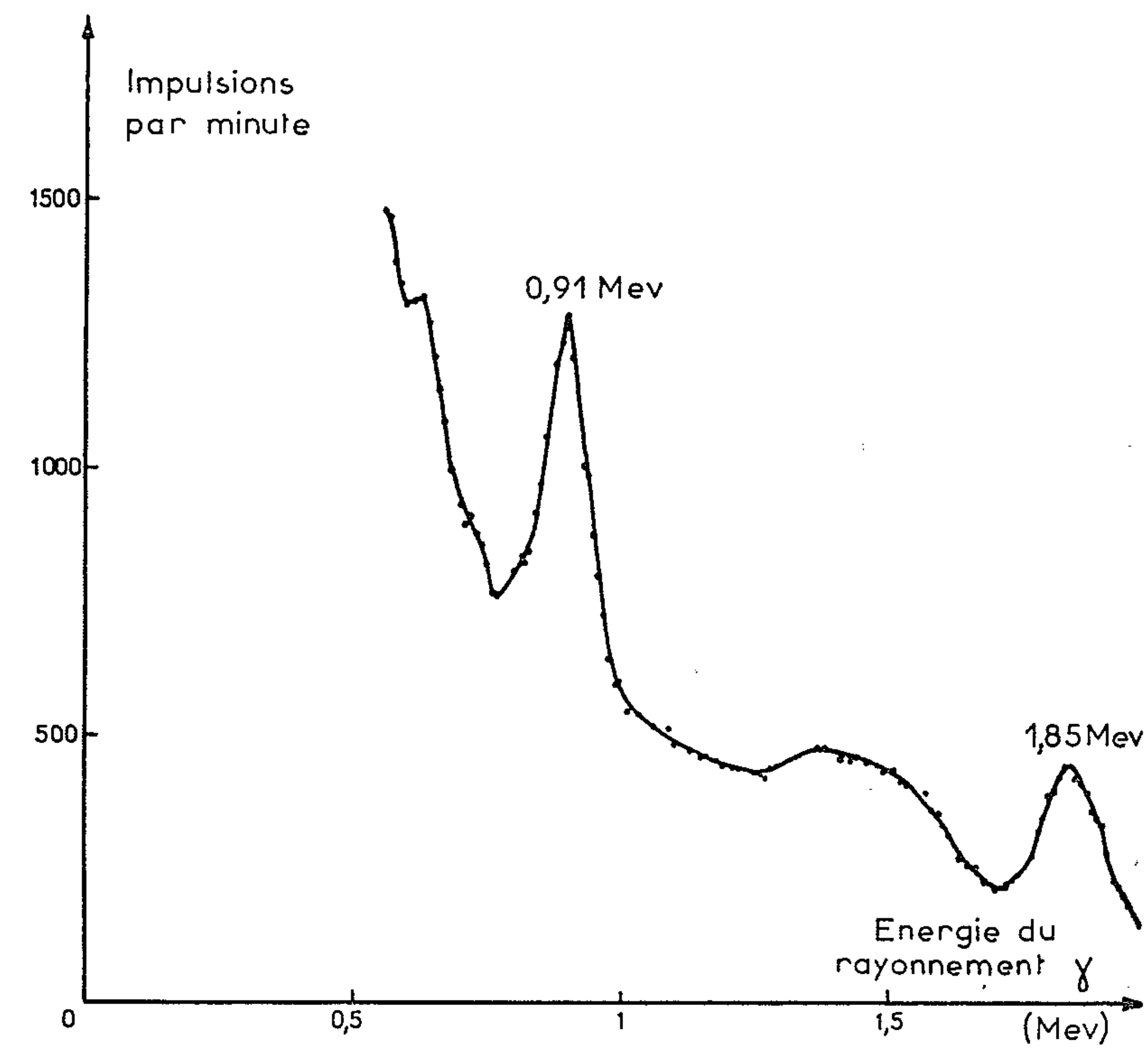


Fig. 2.

où nous opérons, une activité mesurable sur le filtre de sortie. C'est donc ^{88}Rb (T = 17,8 mn), descendant direct de ^{88}Kr, qui contribue essentiellement à l'activité du filtre de sortie. La valeur théorique de l'activité est

$$A = \frac{\lambda_1 \lambda_2 Q_0}{(\lambda_2 - \lambda_1)^2 \tau} (e^{-\lambda_1 \tau} - e^{-\lambda_2 \tau}) (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}),$$

A étant l'activité théorique du ^{88}Rb présent sur le filtre de sortie;
λ_1 et λ_2, les constantes de désintégration du ^{88}Kr et du ^{88}Rb;
Q_0, le nombre d'atomes de ^{88}Kr présents dans le volume au début du cyclage,
τ, le temps de passage de l'air dans le volume;
t, le temps écoulé depuis le début du cyclage.

A varie très peu quand τ prend des valeurs comprises entre 20 et 100 s, ce qui signifie que l'activité du filtre de sortie est sensiblement indépendante du débit de gaz qu'on recycle.

La figure 1 donne la variation de l'activité du filtre de sortie dans les conditions qui précèdent. Elle a bien la même forme que la courbe théorique et elle permet de déterminer la sensibilité de la méthode qui est, ici, de 6.10^{-11} Ci/l de ^{88}Kr.

La figure 2 présente le spectre γ du filtre de sortie enregistré en même temps que le comptage dû aux rayons β. On y trouve les pics caractéristiques de ^{88}Rb, la région inférieure à 700 keV étant attribuable à ^{135}Xe.

Conclusion. — Cette méthode, très sensible, de mesure des gaz de fission à chaîne de descendants radioactifs solides présente l'avantage d'être sélective : on peut séparer les différents gaz en faisant varier le temps de passage de l'air dans la chambre de désintégration. Les gaz à période courte sont détectés en fonctionnant en circuit ouvert, c'est-à-dire sans recyclage, ce qui évite une accumulation des gaz ayant les plus longues périodes. La forme des courbes de croissance et de décroissance de l'activité du filtre permet d'identifier la nature des descendants. Ils peuvent également être séparés par spectrométrie γ.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) J. Fontan, D. Blanc, M. Bonnafous et A. Bouville, *Il Nuovo Cimento*, 23, suppl. 1, 1962, p. 132.

(2) J. Fontan, D. Blanc, M. Bonnafous et A. Bouville, *Chimie analytique*, 9, 1962, p. 392.

(*Centre de Physique nucléaire, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par chromatographie en phase gazeuse des réactions d'échange entre les méthylphénoxysilanes et les méthylchlorosilanes.* Note (*) de MM. **Mihailo S. Jaćović** et **Guy Zaitoun**, présentée par M. Georges Champetier.

Les réactions entre les méthylphénoxysilanes et les méthylchlorosilanes aboutissent à des systèmes en équilibre. Les constantes d'équilibres, déterminées par chromatographie en phase gazeuse, montrent que la liaison silicium-reste phénoxylé est affaiblie par la présence des radicaux méthyles et renforcée par celle des atomes de chlore liés au silicium.

Il a été signalé par l'un de nous [1] que les radicaux phénoxylés des méthylphénoxysilanes peuvent être remplacés, en présence d'halogénures métalliques électrophiles ($AlCl_3$, $FeCl_3$, etc.), par les atomes de chlore des méthylchlorosilanes :

$$2(CH_3)_3SiOC_6H_5 + (CH_3)_2SiCl_2 \rightarrow 2(CH_3)_3SiCl + (CH_3)_2Si(OC_6H_5)_2.$$

Ces réactions d'échange ne sont jamais complètes, ainsi que le prouve l'analyse élémentaire des méthylchlorosilanes séparés ultérieurement par distillation, et peuvent être considérées *a priori* comme des réactions limitées.

Seule l'analyse qualitative et quantitative des constituants d'un tel système peut confirmer cette hypothèse. Les méthodes classiques ne répondant pas à ces exigences, nous avons fait appel à la chromatographie de répartition gaz-liquide. Dans les conditions de l'analyse chromatographique, il est, en effet, possible de séparer, par évaporation instantanée, les silanes du catalyseur : tout déplacement de l'équilibre au cours de l'analyse se trouve ainsi évité.

Les mélanges réactionnels, additionnés de 1 % de chlorure ferrique ou de chlorure d'aluminium, ont été chauffés en tubes scellés à 150°, pendant 1 h, temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre thermodynamique.

L'analyse des méthylphénoxysilanes et des méthylphénoxychlorosilanes ne peut être réalisée par chromatographie en phase gazeuse qu'à des températures élevées, éliminant l'usage de systèmes déjà mentionnés [2].

Nous avons utilisé une colonne garnie de silice inactive (célite C 22), traitée par un mélange de diméthyldichlorosilane et de monométhyltrichlorosilane et imprégnée ultérieurement de polydiméthylsiloxanes (rhodorsil F. B.) dans le rapport 4 : 1. Sa température de fonctionnement est de 230°.

Réaction d'échange entre diméthyldichlorosilane et diméthyldiphénoxysilane. — Cette réaction conduit à la formation du diméthylphénoxy-

chlorosilane, dont la dismutation redonne les produits de départ, jusqu'à l'établissement d'un équilibre

$$(1)\qquad (CH_3)_2SiCl_2 + (CH_3)_2Si(OC_6H_5)_2 \rightleftharpoons 2(CH_3)_2Si(OC_6H_5)Cl.$$

La réaction a été étudiée pour trois rapports différents des constituants initiaux (tableau I). Il apparaît chaque fois, dans le mélange final, du diméthylphénoxychlorosilane, sans que les produits de départ disparaissent complètement. De plus, les concentrations molaires des trois composants dans les mélanges finals satisfont à la loi d'action de masse de l'équation (1) :

$$K_1 = \frac{\big((CH_3)_2SiCl_2\big)\big((CH_3)_2Si(OC_6H_5)_2\big)}{\big((CH_3)_2Si(OC_6H_5)Cl\big)^2}.$$

La valeur moyenne de la constante K_1 est de 0,121 ± 0,007.

TABLEAU I.

	Quantités molaires relatives au départ.		Quantités molaires relatives après réaction.			
	I.	II.	III.	IV.	V.	K_1.
Essai 1...	0,9984	1,0016	0,3881	1,1932	0,4187	0,1141
» 2...	1,0122	1,9878	0,2272	1,5105	1,2623	0,1257
» 3...	2,0009	0,9991	1,2658	1,5082	0,2260	0,1258

I, $(CH_3)_2SiCl_2$; II, $(CH_3)_2Si(OC_6H_5)_2$; III, $(CH_3)_2SiCl_2$; IV, $(CH_3)_2Si(OC_6H_5)Cl$; V, $(CH_3)_2Si(OC_6H_5)_2$.

TABLEAU II.

	Quantités molaires relatives dans les mélanges de départ.			
	I.	II.	III.	IV.
Essai *a*...	–	1,0007	1,9993	–
» *b*...	2,0091	–	–	0,9909
» *c*...	–	1,0040	0,9960	–
» *d*...	1,0002	0,4984	–	0,5013

I, $(CH_3)_3SiCl$; II, $(CH_3)_2SiCl_2$; III, $(CH_3)_3SiOC_6H_5$; IV, $(CH_3)_2Si(OC_6H_5)_2$.

TABLEAU III.

	Quantités molaires relatives dans les mélanges finals.						
	I.	II (*).	III.	IV.	V.	K_2.	K_3.
Essai *a*...	1,7051	0,0072	0,3295	0,2110	0,7471	$0,659.10^{-2}$	$0,545.10^{-1}$
» *b*...	1,6657	0,0068	0,3434	0,2087	0,7754	0,672 »	0,555 »
» *c*...	0,9812	0,2062	0,0304	0,5829	0,1992	1,095 »	0,905 »
» *d*...	0,9814	0,2425	0,0162	0,5879	0,1724	0,681 »	0,563 »

I, $(CH_3)_3SiCl$; II, $(CH_3)_2SiCl_2$; III, $(CH_3)_3SiOC_6H_5$; IV, $(CH_3)_2Si(OC_6H_5)Cl$; V, $(CH_3)_2Si(OC_6H_5)_2$.

(*) Du fait de la mauvaise séparation des méthylchlorosilanes dans les conditions de l'analyse, les quantités de diméthyldichlorosilane ont été calculées à partir des quantités des dérivés phénoxylés, à l'aide de la constante K_1.

Échange des atomes de chlore contre les groupes phénoxylés portés par les radicaux diméthylsilyle et triméthylsilyle. — Il s'agit d'une suite de réactions pouvant être schématisées par les équations (1), (2) et (3) :

$$(2)\quad (CH_3)_2SiCl_2 + (CH_3)_3SiOC_6H_5 \rightleftharpoons (CH_3)_3SiCl + (CH_3)_2Si(OC_6H_5)Cl,$$

$$(3)\quad (CH_3)_2Si(OC_6H_5)Cl + (CH_3)_3SiOC_6H_5 \rightleftharpoons (CH_3)_3SiCl + (CH_3)_2Si(OC_6H_5)_2.$$

Divers mélanges réactionnels ont été réalisés pour prouver l'existence de réactions limitées obéissant à la loi d'action de masse. Les mélanges réactionnels *a* et *b* (tableau II) ont la même proportion de groupes diméthylsilyle, de groupes triméthylsilyle, de restes phénoxylés et d'atomes de chlore, soit environ 1 : 2 : 2 : 2. D'une manière analogue, cette proportion est, pour les mélanges *c* et *d*, égale à environ 1 : 1 : 1 : 2.

Les résultats (tableau III) montrent que partant du mélange *a* ou du mélange *b*, la même composition finale est atteinte à l'équilibre. Les mélanges *c* et *d* aboutissent à une même composition finale, différente de la précédente.

Nous constatons aussi que les concentrations finales satisfont aux expressions de la loi d'action de masse des équations (2) et (3) :

$$K_2 = \frac{\big((CH_3)_2SiCl_2\big)\big((CH_3)_3SiOC_6H_5\big)}{\big((CH_3)_3SiCl\big)\big((CH_3)_2Si(OC_6H_5)Cl\big)},$$

$$K_3 = \frac{\big((CH_3)_2Si(OC_6H_5)Cl\big)\big((CH_3)_3SiOC_6H_5\big)}{\big((CH_3)_3SiCl\big)\big((CH_3)_2Si(OC_6H_5)_2\big)}.$$

Les constantes K_2 et K_3 montrent que, dans les conditions opératoires utilisées, la réaction d'échange conduit à la fixation préférentielle des radicaux phénoxylés sur les groupes diméthylsilyles, conformément à l'observation déjà faite [1]. En outre, la constante K_1 révèle que la stabilité de la liaison silicium-reste phénoxylé est influencée, non seulement par les groupes méthyles, mais encore par les atomes de chlore fixés sur le silicium. L'attaque électrophile des halogénures métalliques sur cette liaison est favorisée par la présence des groupes méthyles donneurs d'électrons; en revanche, elle est rendue plus difficile par la présence des atomes de chlore accepteurs d'électrons.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

[1] M. JAĆOVIĆ, *Chimie et Industrie*, 82, 1959, p. 687.

[2] K. FRIEDRICH, *Chemistry and Industry*, 1957, p. 47.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.* et *Section Peintures et Vernis,* 1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Propriétés thermodynamiques du chlorure de manganèse dissous dans le chlorure de potassium fondu.* Note (*) de MM. **Michel Bruneaux**, **Saül Ziolkiewicz** et Mme **Geneviève Morand**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une Note précédente [1], nous avons présenté des résultats relatifs à l'étude électrochimique et thermodynamique du chlorure de manganèse dissous dans différents halogénures alcalins fondus. Nous y avions admis que le graphite saturé de chlore par électrolyse préalable était une électrode de référence [[2], [3]]. L'étude portait sur quelques concentrations élevées.

Le but de cette étude est la détermination du domaine d'idéalité pour le système $MnCl_2$-KCl et des interactions existant entre le solvant et le soluté. L'électrode de référence utilisée pour les mesures de f.é.m. est d'une conception différente de celle utilisée précédemment.

Nous étudions la chaîne galvanique $^+Cl_2$, C/$MnCl_2$ (x_1), KCl/Mn^-.

Dispositif expérimental. — La cellule est constituée par un tube en quartz à fermeture hémisphétique fermé à son extrémité supérieure par un bouchon ajusté en matière réfractaire au travers duquel passent électrodes et thermocouple Pt-Pt Rhodié.

L'électrode de référence est constituée par un tube de graphite spectroscopiquement pur placé dans une gaine en quartz munie à sa partie inférieure d'un capillaire choisi de manière à permettre le passage du bain. Un courant de chlore pur et sec, à la pression atmosphérique passe continuellement à travers l'électrode en graphite.

Cette électrode est bien une électrode de référence [[4], [5]].

L'autre électrode est en manganèse spectroscopiquement pur protégé par une gaine en quartz. Une troisième électrode en graphite de même qualité est placée dans la cellule.

La cellule est placée dans un four électrique dont la stabilité thermique est assurée à mieux de $\pm 1^\circ$ pendant un temps prolongé. Le bain est constitué à partir du mélange KCl-$MnCl_2$, $4H_2O$ déshydraté et porté à la fusion sous barbotage de chlore continuel. Le circuit de mesure comporte un potentiomètre pour chaque variable température et différence de potentiel. La précision des mesures étant de $\pm 1/6^\circ$ sur la température et de $\pm$ 1 mV sur la différence de potentiel.

Résultats expérimentaux. — Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau. Les mesures étaient effectuées à température ($\pm 1^\circ$) et f. é. m. ($\pm$ 1 mV) stables pendant des temps de 15 à 60 mn. On relève alors les trois différences de potentiels. La différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de manganèse totalise, pour chaque point, les différences de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de graphite d'une part, et entre l'électrode de graphite et l'électrode de

f.é.m. de la cellule galvanique $^{+}Cl_2$, $C/MnCl_2(x_1) + KCl(x_2)/Mn^{-}$.

x_1.	T (°C).	Rang de température étudié.	Équation de la droite.
3 .10^{-2}	756	890-1000	$E = 2180 - 0,525\ (t - 890)$
5 »	745	750- 960	$E = 2215 - 0,513\ (t - 750)$
7,1 »	736	770- 970	$E = 2175 - 0,325\ (t - 770)$
9 »	721	780- 960	$E = 2160 - 0,375\ (t - 780)$
9,2 .10^{-1}	720	770- 930	$E = 2145 - 0,375\ (t - 770)$
1 »	715	730- 920	$E = 2180 - 0,338\ (t - 730)$
1,9 »	630	620- 900	$E = 2130 - 0,367\ (t - 620)$
2,4 »	540	500- 900	$E = 2012,5 - 0,167\ (t - 500)$
3 »	449	500- 900	$E = 2095 - 0,3315\ (t - 500)$
3,65 »	430	600- 900	$E = 2005 - 0,150\ (t - 600)$
4,45 »	490	550- 900	$E = 1947,5 - 0,1875\ (t - 550)$
5,20 »	495	650- 850	$E = 1972,5 - 0,1875\ (t - 680)$
6,9 »	400	530- 910	$E = 1957,5 - 0,525\ (t - 530)$
8 »	575	550- 850	$E = 1890 - 0,515\ (t - 550)$

manganèse d'autre part. Ces deux dernières mesures ne sont pas reproductibles, à cause de la non-réversibilité de l'électrode de graphite.

Les résultats donnés portent sur les mesures de f. é. m. entre l'électrode de référence et l'électrode de manganèse.

Chaque étude comportait le relevé de 15 à 30 points, expérimentaux représentant au moins une montée et une descente de température, effectuées sans interruption jour et nuit pendant 3 à 4 jours. La reproductibilité des mesures est absolument parfaite, les points s'alignent très exactement et la droite peut être tracée sans aucune ambiguïté.

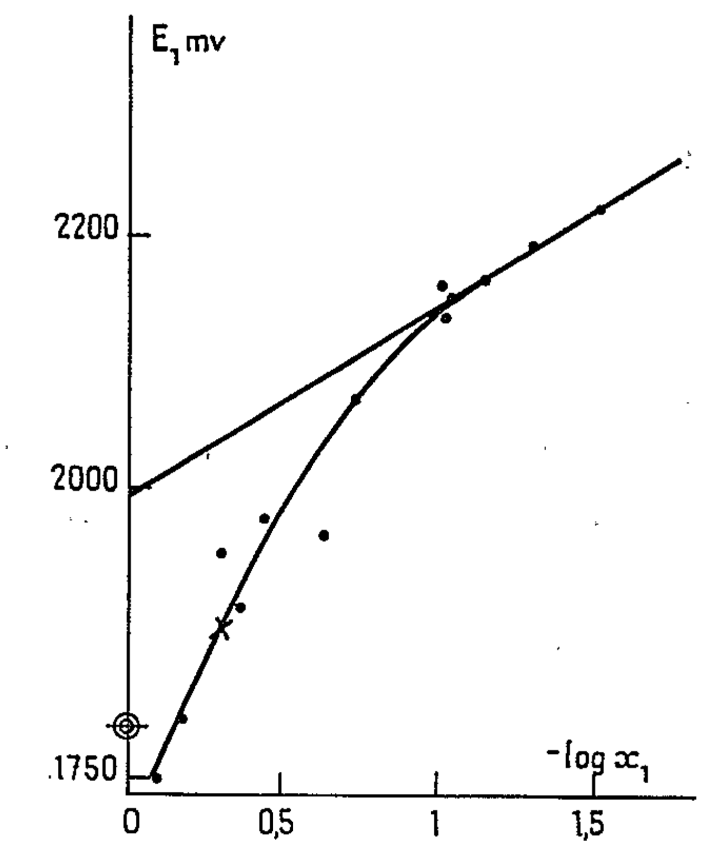


Fig. 1. — Courbe $E = f(\log x_1)$ à 800°C.

La pente de la courbe est égale à $RT/nF = 0,150$, soit $n = 1,42$.
L'extrapolation à la limite donne la valeur de E_0 qu'on peut comparer à celle de Hamer (-●-).
Les points marqués d'une croix + indiquent les potentiels de décomposition de $MnCl_2$ déterminés par une étude précédente.

Le tableau donne les équations des droites expérimentales dans les domaines de températures étudiées pour chaque concentration.

La courbe 1 représente la variation de la f. é. m. en fonction de la concentration exprimée en fraction molaire, à 800°C.

La courbe 2A représente la variation de l'énergie libre partielle molaire en fonction de la concentration à 800°C. La courbe 2B représente les mêmes variables pour un bain idéal KCl-$MnCl_2$ pour lequel il n'y a aucune interaction entre les constituants du bain et donc pour lequel nous avons $\overline{G}_1 = RT \log x_1$.

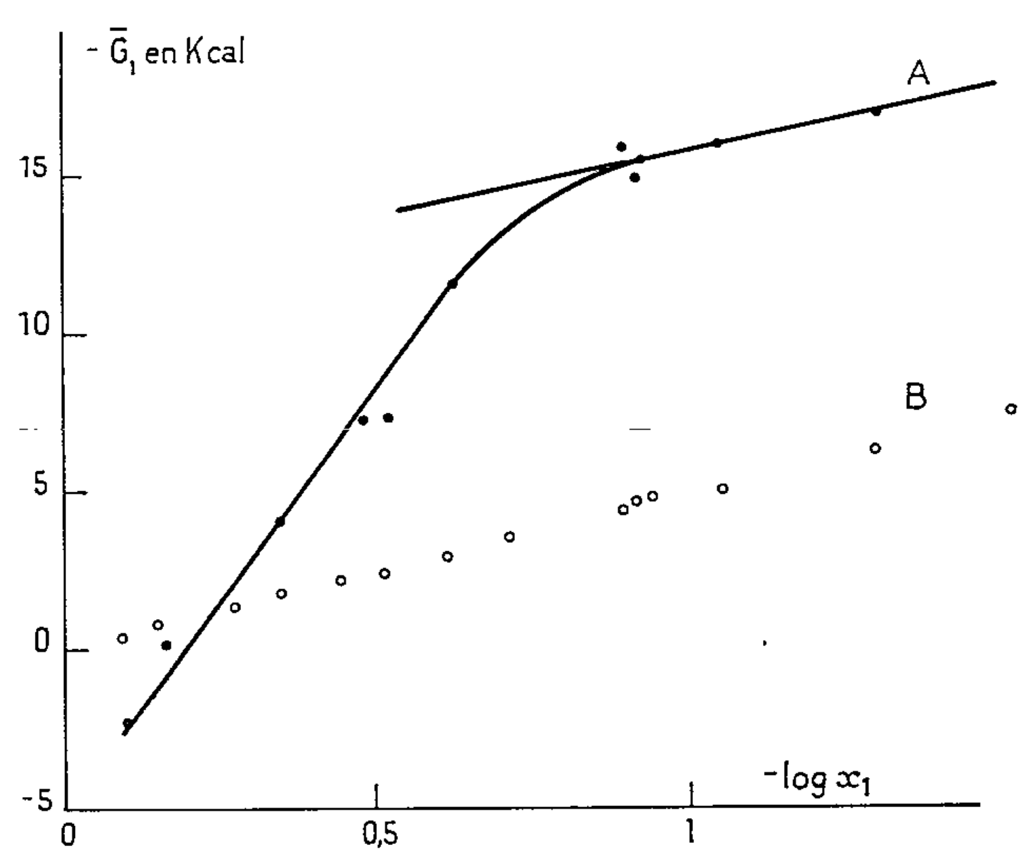


Fig. 2.

Courbe 2 A : $\overline{G}_1 = f(\log x_1)$ à 800°C.

Courbe 2 B : Elle représente le cas idéal dans lequel il n'y a aucune interaction entre les constituants du bain et pour lequel $G_1 = RT \log x_1$. L'écart entre les parties linéaires des deux courbes est dû à la présence de complexe,

$$\overline{G}_1 - G_1 = RT \log \gamma_1 = -RT \log K.$$

Discussion. — D'après les courbes 1 et 2, on voit que le domaine d'idéalité est limité au domaine des concentrations inférieures à 0,1 en chlorure de manganèse (fraction molaire). Dans ce domaine, l'équation de Nernst est vérifiée avec $RT/nF = -0,150$, ce qui correspond à $n = 1,42$ à une température de 800°C et avec $RT/nF = -0,1275$, soit $n = 1,82$ à 900°C.

L'écart entre la partie linéaire de la courbe expérimentale 2A et la courbe théorique 2B peut être attribué au transport d'énergie dû aux interactions entre les constituants du bain pour une mole de la solution idéale à la solution réelle.

Le diagramme thermique met en évidence l'existence d'une phase solide intermédiaire $MnCl_2$-KCl ([6]), l'énergie d'interaction peut donc être attribuée à la formation de l'ion complexe $[MnCl_3^-]$ dont on peut calculer

la constante de stabilité $K = [MnCl_3^-][Mn^{++}]$ en prenant $[Cl^-] = 1$ on trouve

$$K = 145 \text{ à } 800^\circ C, \qquad K = 79 \text{ à } 900^\circ C,$$

ce qui correspond à un complexe très stable. Notons encore que les valeurs du potentiel de décomposition de $MnCl_2$ trouvées par une étude précédente [7] qui doivent obéir aux mêmes lois concordent avec les résultats présents.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) M. Bruneaux, G. Darmois et S. Ziolkiewicz, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2967.
(2) R. Lorenz et M. Fox, *Z. Phys. Chem.*, 63, 1908, p. 109.
(3) E. Salstrom et J. Hildebrandt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 4641.
(4) M. W. Smirnov, V. E. Komarov et A. N. Baboszkin, *Akad. Sc. S. S. S. R.*, Sect. Oural, 1962, p. 9-17.
(5) W. Trzebiatowski et A. Kisza, *Bull. Acad. polon. Sc.*, 9, n° 10, 1961, p. 605-612.
(6) E. P. Nacvbichvili et A. G. Bergman, *J. Inorg. Chem.*, 9, 1939, p. 6-42.
(7) M. Bruneaux, G. Darmois et S. Ziolkiewicz, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3668.

Laboratoire de physique. Enseignement,
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la pureté du cuivre sur les relations d'orientation entre cristaux de recristallisation et cristaux striés de solidification.* Note (*) de MM. **Karl T. Aust**, **Gustave Ferran** et **Georges Cizeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les relations d'orientation entre les nouveaux grains, développés par recristallisation dans des monocristaux striés de cuivre de haute pureté, et la matrice initiale, ont été déterminées. Ces résultats sont interprétés en fonction du degré de pureté du métal et du modèle de coïncidence de Kronberg et Wilson.

Des travaux antérieurs d'Aust et Rutter [(1), (2)] ont montré qu'il était possible d'obtenir des grains recristallisés de plomb de haute pureté sans orientation préférentielle, pourvu que la teneur en impuretés en solution soit réduite à une valeur minimale, variable suivant leur nature. Par contre, des quantités convenables de celles-ci permettent de trouver des relations d'orientation préférentielle conformes au modèle de coïncidence de Kronberg et Wilson (3). Dans le but de généraliser ces conclusions, une série d'expériences a été effectuée sur des cuivres de diverses puretés. Les deux qualités de cuivre employées étaient :

— cuivre de zone fondue avec un rapport de résistances $R_{273°K}/R_{4,2°K}$ de 2 000 à 2 500 (4);

— cuivre Asarco de pureté 99,999 % avec un rapport $R_{273°K}/R_{4,2°K}$ de 800 à 1 000 (4).

La comparaison de ces rapports de résistances, mesurés dans des états structuraux semblables, montre que le cuivre de zone fondue a une pureté bien supérieure, du moins en ce qui concerne la concentration des impuretés en solution solide.

Des monocristaux ayant une sous-structure striée (1) ont été préparés avec les deux qualités de cuivre, dans une nacelle horizontale de graphite, par solidification progressive sous atmosphère d'argon purifié. L'énergie thermique et le gradient nécessaires pour obtenir ces monocristaux étaient fournis par un inducteur alimenté en courant haute fréquence (600 kHz). Le polissage des échantillons ainsi préparés a été effectué par voie chimique en les immergeant pendant 1 à 2 mn dans une solution contenant NO_3H, PO_4H_3 et CH_3CO_2H à volumes égaux, portée à 60-70°C. Les sous-joints ont été mis en évidence par attaque macrographique d'une durée de 15 à 30 mn dans un mélange à proportions égales de NO_3H et CH_3CH_2OH. La mesure de la désorientation entre les sous-grains adjacents, effectuée par rayons X, a conduit à une valeur de l'ordre de 2 à 4°, chaque sous-grain se déduisant de son voisin immédiat par une rotation autour de l'axe de croissance des monocristaux.

En déformant localement à température ambiante chaque monocristal strié, puis en lui faisant subir un recuit de quelques minutes entre 1 000 et 1 050°C sous argon pur (U), on provoque l'apparition de nouveaux

grains recristallisés. Dans la partie déformée un grand nombre de ces grains se forment, dont un seul, dépourvu de striations, croît préférentiellement aux dépens du cristal initial strié. La relation d'orientation entre un cristal strié et le grain qui s'est développé préférentiellement dans la matrice, a été déterminée sur chaque échantillon, également par rayons X. Les relations d'orientation trouvées sur le cuivre de zone fondue et le cuivre Asarco sont indiquées respectivement sur les figures 1 *a* et 1 *b*. Les triangles stéréographiques représentent la projection standard correspondant à la matrice initiale striée qui est choisie comme plan commun de projection pour tous les autres cristaux recristallisés. Les triangles de référence de ces cristaux n'ont pas été reportés; par contre, dans la figure, chaque cercle représente le pôle du seul axe commun qui permet de passer avec le plus petit angle de rotation, du réseau initial du monocristal strié au réseau du grain recristallisé. La valeur de cette rotation, en degrés, est indiquée à côté de chaque cercle.

La figure 1 montre clairement que dans les deux variétés de cuivre apparaissent des joints de grand angle. Les pôles qui permettent de passer dans

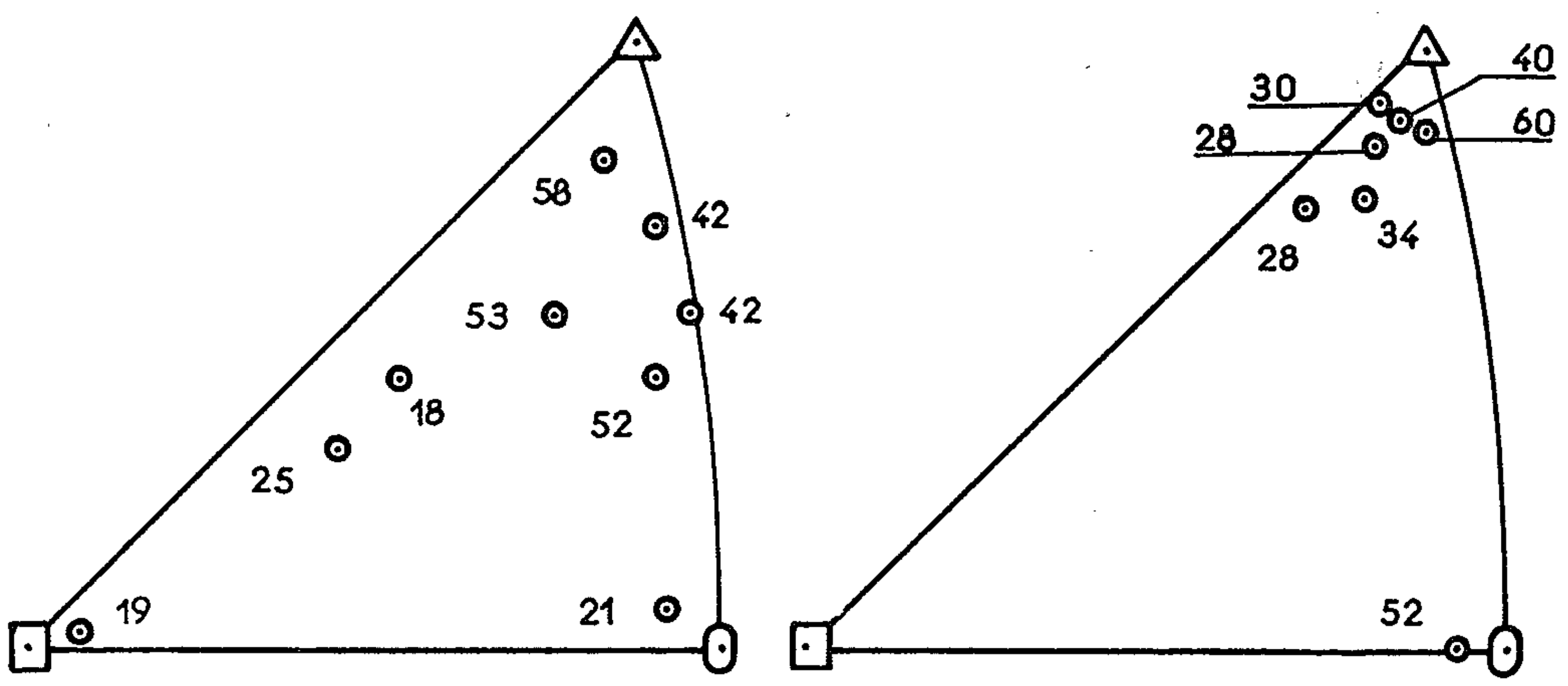


Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*.

Projection stéréographique des pôles des axes de rotation permettant de passer avec la rotation minimale, des grains recristallisés à la matrice initiale striée (*a*, cuivre de zone fondue; *b*, cuivre Asarco).

le cas du cuivre Asarco, de la matrice initiale striée aux nouveaux grains de recristallisation, sont principalement groupés autour de l'axe ⟨111⟩. Par contre, dans le cas du cuivre de zone fondue, les pôles sont distribués au hasard. On peut donc en conclure que, dans le seul cas du cuivre Asarco, les différents grains recristallisés présentent une relation d'orientation préférentielle avec la matrice striée. De plus, les relations d'orientation préférentielle du cuivre Asarco indiquées ci-dessous sont très proches des relations de haute densité de coïncidence proposées par Kronberg et Wilson ([3]) et par Dunn ([6]) pour expliquer la formation des textures

de recristallisation secondaire dans les métaux cubiques à faces centrées :

Relation d'orientation.	Densité de sites atomiques en coïncidence.
28° ⟨111⟩	1 atome chaque 13 atomes
37 ⟨111⟩	1 » » 13 »
38 ⟨111⟩	1 » » 7 »
60 ⟨111⟩	1 » » 3 »
51 ⟨110⟩	1 » » 11 »

Cependant, si la pureté est augmentée par plusieurs passages de zone, les joints de grain ne sont plus des joints de coïncidence, c'est-à-dire que la densité des positions atomiques en coïncidence devient très faible. On peut alors se référer à l'hypothèse formulée par Aust et Rutter [(1), (2)], qui ont supposé que les impuretés agissent d'une façon sélective sur la vitesse de migration des différents joints de grand angle, selon que ces joints sont ou non de coïncidence. Dans le cas du cuivre Asarco, les joints de coïncidence se déplaceraient beaucoup plus rapidement, provoquant ainsi l'apparition de relations d'orientation préférentielle par rapport à la matrice.

Une dernière remarque est à signaler : l'absence d'une relation d'orientation préférentielle dans le cas du cuivre de zone fondue semble être apparemment en contradiction avec les résultats obtenus par Le Héricy (7). Toutefois il est bon de souligner que les températures auxquelles ont été effectués les recuits après écrouissage, sont très différentes : inférieures à 150 (7) et 1 050°C dans notre cas. Une différence similaire de résultats a été constatée par Aust (8) dans le cas du plomb de zone fondue traité, soit à 175°C, soit à 300°C.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) K. T. Aust et J. W. Rutter, *Trans. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 119.
(2) K. T. Aust et J. W. Rutter, *Trans. A. I. M. E.*, 218, 1960, p. 50.
(3) M. L. Kronberg et F. H. Wilson, *Trans. A. I. M. E.*, 185, 1949, p. 501.
(4) E. J. Kunzler et J. H. Wernick, *Trans. A. I. M. E.*, 212, 1958, p. 856; E. J. Kunzler et J. H. Scaff, *Trans. A. I. M. E.*, 212, 1958, p. 635. Ces mesures de résistivité ont été effectuées aux Laboratoires de la General Electric de Schenectady (U. S. A.).
(5) Asarco : American Smelting and Refining Co.
(6) C. G. Dunn, *Congrès annuel de l'A. M. I. E.*, San Francisco, février 1959, p. 19.
(7) J. Le Héricy, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1687.
(8) K. T. Aust et J. W. Rutter, *Trans. A. I. M. E.*, 224, 1962, p. 111.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris* et *Laboratoire de Métallurgie de l'I.N.S.T.N. de Saclay.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Évolution après recuit du fer de haute pureté écroui par traction. Étude par microscopie électronique.* Note (*) de M. **Paul Morgand**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié des échantillons de fer de zone fondue écrouis soit légèrement en dessous, soit légèrement au-dessus d'un certain écrouissage appelé écrouissage critique. Dans le premier cas, une sous-structure de polygonisation apparaît lors du recuit. Dans le second cas la recristallisation se développe par migration des joints de grain de la structure initiale.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré qu'un écrouissage de 16 % par traction suivi d'un recuit effectués sur un fer de zone fondue dont la taille des grains était voisine du millimètre carré conduisait à une structure entièrement polygonisée sans recristallisation préalable. Dans ce travail nous avons traité ce même métal de zone fondue de façon à présenter 100 grains/mm² ([2]); on atteint alors l'écrouissage critique pour une valeur de l'allongement égale à 10-12 %. Si l'écrouissage initial est inférieur à cet écrouissage critique, le métal polygonise lors du recuit, sinon il recristallise. Nous avons suivi parallèlement ces deux modes d'évolution du métal écroui. Les résultats obtenus font l'objet de la présente Note.

Nous avons donc opéré sur des éprouvettes de fer de « zone fondue » comportant environ 100 grains/mm² ([2]). Ces éprouvettes ont d'abord été écrouies par traction. Trois allongements ont été réalisés : 4, 8 et 16 %. Puis elles ont été recuites 2 h sous hydrogène. Après recuit, les éprouvettes ont été amincies puis examinées sous le microscope électronique ([3]). Nous avons également suivi l'évolution d'échantillons écrouis chauffés dans le corps même du microscope au moyen d'une platine chauffante.

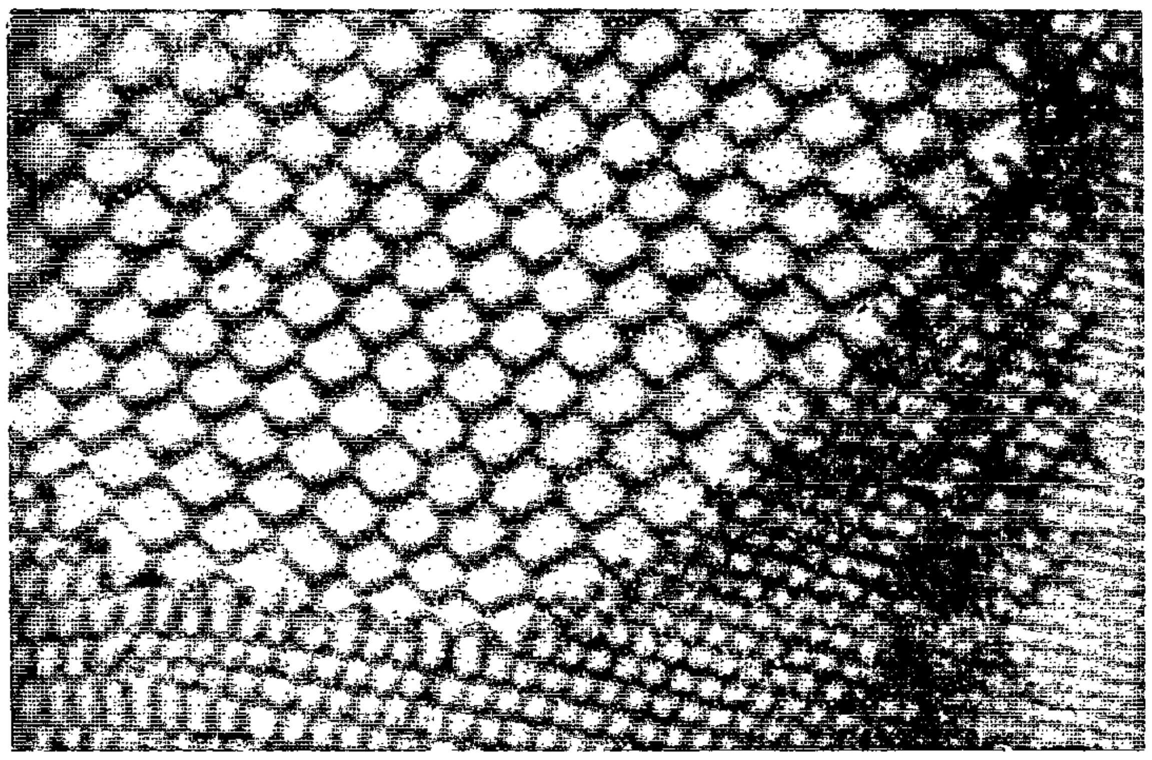
Lors de l'écrouissage, les dislocations viennent former une structure cellulaire. Les joints de grain subsistent mais leur tracé est souvent perturbé ([2]). Entre 400 et 500°C, les parois de cette structure cellulaire s'affinent sur place et se transforment en joints de faible désorientation [([2]), ([4])]. Le phénomène s'observe très nettement avec une platine chauffante. Après un recuit de 2 h à 500°C, les joints de faible désorientation sont bien formés et peuvent être décomposés soit en une paroi simple du type joint de flexion pur (micrographie 1) soit, plus fréquemment, en réseaux (micrographie 2). Ils constituent une sous-structure d'allure très géométrique (micrographie 3). Les blocs de la sous-structure contiennent encore de nombreuses dislocations résiduelles. Le tracé des joints de grain est redevenu rectiligne. Les boucles de dislocations présentes dans les échantillons écrouis ([5]) ont à peu près complètement disparu.

Pour les trois écrouissages envisagés, nous avons déterminé d'après un grand nombre de micrographies :

σ (cm^2/cm^3) : la surface moyenne des joints de faible désorientation par unité de volume du métal.



Micrographie 1. — Fer de zone fondue allongé de 16 % et recuit 2 h à 500°C. Joint de faible désorientation du type joint de flexion pur (G × 54 000).



Micrographie 2. — Fer de zone fondue allongé de 8 % et recuit 2 h à 800°C. Joint de faible désorientation du type joint de torsion pur (G × 36 000).

n (cm/cm^2) : la longueur moyenne de dislocation par unité de surface de joint de faible désorientation. Nous en avons déduit α, la désorientation moyenne entre deux blocs.

ρ (cm/cm^3) : la longueur moyenne des dislocations résiduelles par unité de volume du métal.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau I. Ce tableau montre qu'à 500°C, pour des éprouvettes écrouies de quantités croissantes, la densité des dislocations résiduelles ainsi que la désorientation entre blocs s'élève. La taille des blocs par contre diminue.



Micrographie 3. — Fer de zone fondue allongé de 16 % et recuit 2 h à 500°C. Aspect de la sous-structure de restauration (G × 7 000).



Micrographie 4. — Fer de zone fondue allongé de 16 % recuit 30 s à 600°C. Début de la recristallisation par migration du joint intergranulaire XY dans le sens de la flèche G × 7 000).

Lorsque la température de recuit augmente, deux cas peuvent se présenter :

— Si l'écrouissage initial est inférieur à l'écrouissage critique, c'est le cas des échantillons allongés de 4 et 8 %, la sous-structure se perfectionne à mesure que la température de recuit s'élève : la désorientation

moyenne à travers un sous-joint diminue ainsi que la densité des dislocations résiduelles. Les résultats du tableau I montrent ce perfectionnement. L'échantillon est alors polygonisé.

TABLEAU I.

Température de recuit (°C).	Écrouissage initial %. 4.	8.	16.
500.......	$\rho = 0,3.10^9$ cm/cm³	$\rho = 0,8.10^9$ cm/cm³	$\rho = 1,4.10^9$ cm/cm²
	$\sigma = 1,3.10^3$ cm²/cm³	$\sigma = 4,0.10^3$ cm²/cm³	$\sigma = 9,8.10^3$ cm²/cm³
	$n = 3,3.10^5$ cm/cm²	$n = 5,2.10^5$ cm/cm²	$n = 6,7.10^5$ cm/cm²
	$\alpha = 28'$	$\alpha = 44'$	$\alpha = 57'$
600.......	-	$\rho = 0,5.10^9$ cm/cm³	$\rho = 0,5.10^9$ cm/cm³
	-	$\sigma = 4,6.10^3$ cm²/cm³	$\sigma = 7,8.10^3$ cm²/cm³
	-	$n = 4,0.10^5$ cm/cm²	$n = 4,5.10^5$ cm/cm²
	-	$\alpha = 34'$	$\alpha = 38'$ (*)
800.......	-	$\rho = 0,2.10^9$ cm/cm³	-
	-	$\sigma = 3,9.10^3$ cm²/cm³	-
	-	$n = 3,4.10^5$ cm/cm²	-
	-	$\alpha = 29'$	-

(*) Après ces traitements, l'échantillon est en partie recristallisé. Les mesures sont uniquement relatives aux parties restaurées.

— Si l'écrouissage initial est supérieur à l'écrouissage critique, c'est le cas des échantillons allongés de 16 %, la recristallisation survient entre 500 et 600°C. Elle débute par migration des anciens joints de grains et se développe aux dépens de la sous-structure de restauration. Après un recuit de 2 h à 800°C, l'échantillon est complètement recristallisé. La micrographie 4 représente le début de la migration du joint de grain XY : la portion AB de ce joint se déplace dans le sens de la flèche; la zone balayée est recristallisée. Nous avons également pu suivre au microscope optique ce processus de recristallisation par migration des anciens joints de grain.

(*) Séance du 25 novembre 1963.
(1) P. MORGAND, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3580.
(2) P. MORGAND, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2578.
(3) C. MESSAGER, *Thèse*, Paris, 1961.
(4) W. CARRINGTON, K. F. HALE et D. MC LEAN, *Proc. Roy. Soc.*, A 259, 1960, p. 203.
(5) P. MORGAND, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1306.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate de vanadyle : tétrasulfure de vanadium.* Note (*) de MM. **Joseph Tudo** et **Gabriel Tridot**, transmise par M. Georges Champetier.

Le gaz sulfhydrique réduit le sulfate de vanadyle en donnant successivement le tétrasulfure VS_4, puis V_3S_5 et enfin le sesquisulfure V_2S_3.

La plupart des sulfures métalliques sont préparés par union directe du soufre et du métal chauffés en tube scellé avec recuit prolongé, ou bien par action du soufre sur un sulfure inférieur ou du gaz sulfhydrique sur l'oxyde.

Des travaux antérieurs [(1), (2)] ont montré que le gaz sulfhydrique se comporte comme un sulfurant et parfois simultanément comme un sulfurant et un réducteur en donnant soit des thiosels par substitution de l'oxygène par le soufre, soit la formation en solution de composés sulfurés de valence inférieure du métal. Il nous a paru intéressant de transposer cette action sur les sulfates métalliques à l'état solide en vue de l'obtention de sulfures et nous avons examiné l'action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate de vanadyle.

L'analyse thermopondérale avec une thermobalance à ressort d'acier inoxydable permet de suivre les réactions du mélange de gaz sulfhydrique et d'hydrogène sur le sulfate anhydre, à température croissante. L'analyse chimique et les clichés de diffraction de rayons X permettent de déterminer la nature des phases. Le gaz sulfhydrique est additionné d'hydrogène afin de faire reculer sa dissociation avec la température et pour assurer au mélange gazeux une meilleure conductibilité thermique qui diminue les courants de convection dans l'enceinte de thermopesée et supprime ainsi les oscillations du ressort. Des essais préliminaires ont montré que l'hydrogène pur n'intervenait pas au début de la réaction, et n'était pas responsable de la réduction, contrairement à ce qui se passe pour les sulfates de nickel et de cobalt notamment (3).

D'autre part, des essais sont effectués, à température constante, par pesées discontinues en fonction du temps de passage du seul gaz sulfhydrique, dans un appareil permettant de garder le produit constamment sous atmosphère de gaz.

La courbe thermopondérale (*fig.* 1) indique le début de réaction vers 200° et manifeste une augmentation de poids jusqu'à la formation complète du tétrasulfure VS_4 à 300°. Par élévation de température, ce sulfure se transforme en V_2S_3 à 450°. Un court palier à 400° permet d'envisager la formation intermédiaire du sulfure de formule $VS_{1,66}$ ou V_3S_5 de faible domaine de stabilité. Ce composé a déjà été signalé par Jellinek (4) qui le différencie du disulfure VS_2 en lui donnant la formule $V_{1+x}S_2$ ou x est voisin de 0,2.

Le tétrasulfure VS_4 n'a été préparé, à notre connaissance, que par action du soufre sur V_2S_3 en tube scellé ([5]) ou par précipitation acide d'une dissolution de vanadate dans le sulfure d'ammonium ([6]). Le produit que nous obtenons a un cliché de diffraction de rayons X qui s'identifie à

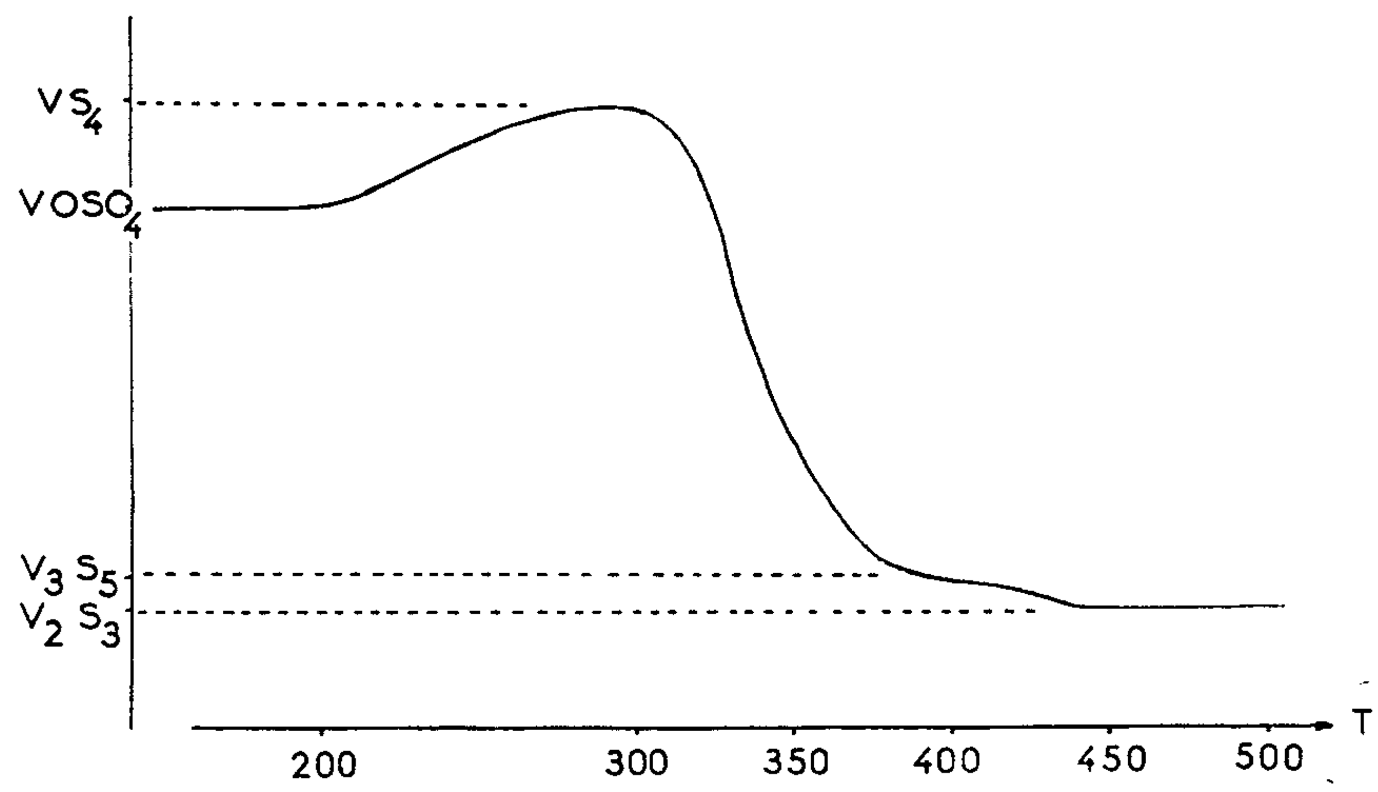


Fig. 1.

celui du composé formé à partir du mélange $V_2S_3 + 5$ S chauffé en tube scellé, 3 jours, à 300°, puis refroidi lentement.

La figure 2 représente les variations de masse en fonction du temps de passage du gaz sulfhydrique pour différentes températures constantes.

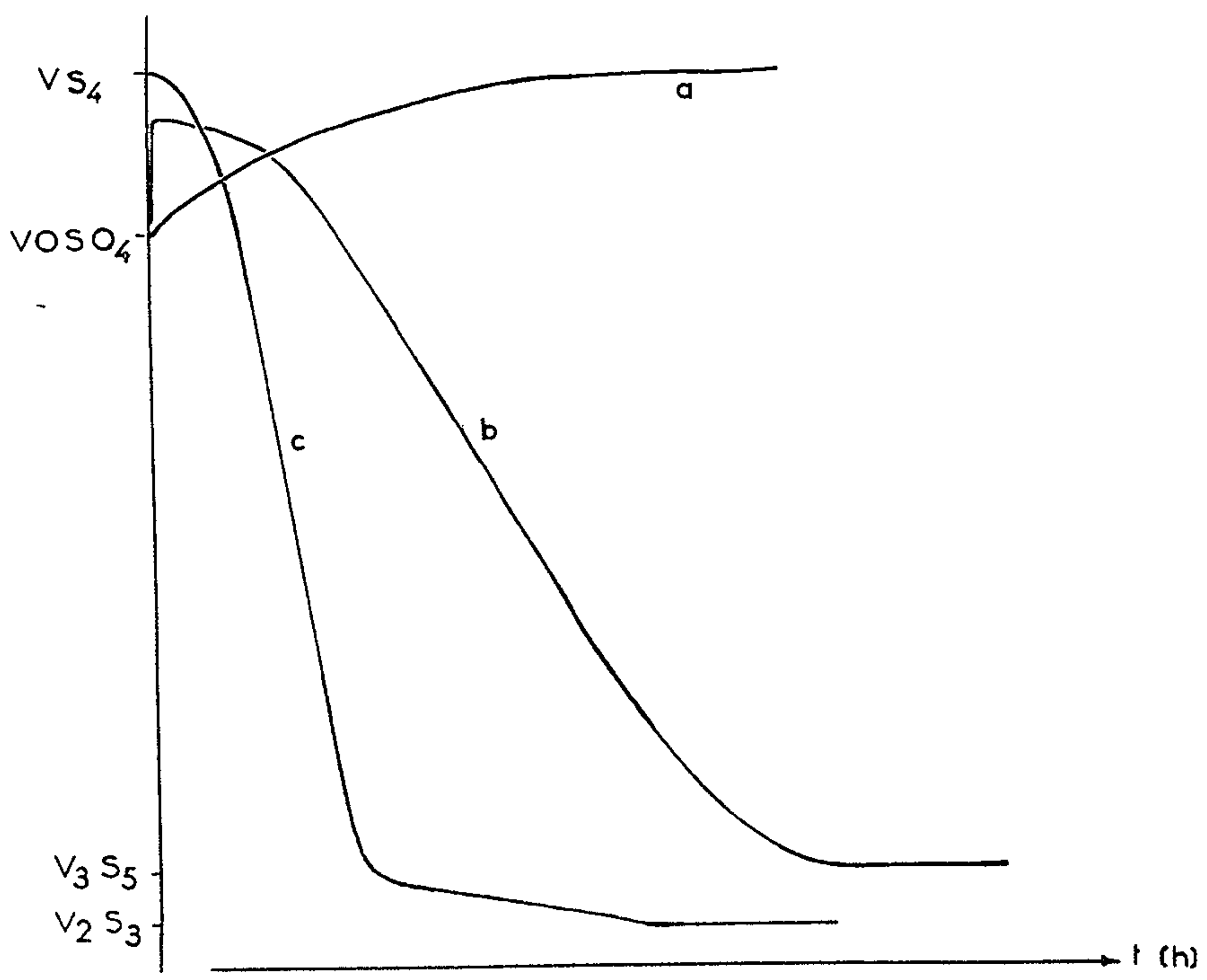


Fig. 2.

A 280° (courbe *a*) le tétrasulfure se forme quantitativement au bout de 20 h. A 350° (courbe *b*) sa décomposition est amorcée avant sa formation quantitative. L'analyse du produit obtenu après 25 h correspond au sulfure $VS_{1,66}$. La décomposition de VS_4 préparé pur à 280° est étudiée à la température constante de 450° (courbe *c*). Une perte de soufre se manifeste très rapidement et le résidu de la décomposition est le sesquisulfure V_2S_3. Un changement de pente dans la courbe indique la formation intermédiaire probable de V_3S_5 obtenu précédemment à 350°.

En conclusion, le gaz sulfhydrique réduit quantitativement, à 280°, le sulfate de vanadyle anhydre à l'état de tétrasulfure de vanadium VS_4 qui se décompose par chauffage en V_2S_3 avec passage intermédiaire par V_3S_5. La réaction débute à une température bien inférieure à la température de décomposition du sulfate anhydre, ce qui conduit à envisager que l'action sulfurante de H_2S porte sur le sulfate et non sur l'oxyde provenant de sa décomposition.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) J. C. BERNARD et G. TRIDOT, *Bull. Soc. Chim.*, 4, 1961, p. 810, 813 et 818.
(2) A. BUISINE et G. TRIDOT, *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1961, p. 1158 et 1163; 7, 1961, p.1383.
(3) PANNETIER et ABEGG, *Bull. Soc. Chim.*, 1, 1961, p. 186.
(4) JELLINEK, *Arkiv Kemi.*, 20, 1963, p. 447.
(5) PEDERSEN, *Thèse Université*, Oslo, 1958.
(6) GAUDEFROY, *Thèse Doct. Pharmacie*, Paris 1954.

(Laboratoire de Chimie minérale appliquée, Faculté des Sciences de Lille.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude comparative des réactivités ioniques et radicalaires, des liaisons éthyléniques, acétyléniques et de l'enchaînement allénique.* Note (*) de M. **Gilbert Peiffer**, transmise par M. Jean Lecomte.

Le calcul des indices de valence libre, des atomes de carbone situés en α d'une liaison éthylénique et acétylénique, et d'un enchaînement allénique, montre que conformément à l'étude expérimentale, la triple liaison est la plus active, quant à l'enchaînement allénique, son pouvoir d'activation est sensiblement le même que celui de la double liaison.

L'action de la N-bromosuccinimide et de la N-bromophtalimide sur un certain nombre d'hydrocarbures polyinsaturés : éthyléniques, acétyléniques et alléniques ([5]) a montré que la substitution d'un hydrogène par un atome de brome, était plus facile sur un méthylène situé en α d'une triple liaison que sur un méthylène situé en α d'une double liaison ou d'un enchaînement allénique.

Nous nous sommes proposé de justifier théoriquement ces résultats expérimentaux et de calculer la réactivité radicalaire des différentes insaturations. A cette fin, nous avons utilisé comme méthode de calcul la théorie des orbitales moléculaires dans son approximation classique ([6]). Si l'on prend un hydrocarbure comprenant n atomes de carbone, qui portent chacun un électron π, l'idée fondamentale de la méthode est de considérer chaque électron dans le champ de l'ensemble de la molécule, compte non tenu cependant, au moins dans sa forme la plus simple et la plus usuelle, de la répulsion des autres électrons, et de décrire cet électron dans ce champ moléculaire par une orbitale électronique moléculaire s'exprimant linéairement en fonction d'orbitales atomiques.

Ainsi si l'on désigne par χ_r l'orbitale atomique d'un électron π au voisinage de l'atome r, l'orbitale moléculaire s'exprime sous la forme

$$(1) \qquad \varphi_i = \sum_r C_r \chi_r.$$

Cette fonction est une fonction de variation linéaire construite sur les χ_r, et son calcul se fait par la méthode de variation habituelle qui conduit à l'équation séculaire

$$(2) \qquad (H_{rs} - E\,\delta_{rs}) = 0.$$

H est l'hamiltonien effectif pour chaque électron, et E désigne l'énergie d'un tel électron. La résolution de l'équation (2) conduit à n valeurs de E, qui représentent les énergies possibles d'un électron dans la molécule.

Pour chaque énergie E_i, les coefficients C_{ir} de l'expression (1), sont donnés par un système de n équations tel que

$$\sum C_{ir}(H_{rs} - E_i \delta_{rs}) = 0. \tag{3}$$

Cette méthode, malgré son caractère empirique, a l'avantage de conduire, par des calculs relativement simples, à des résultats qualitatifs excellents. Les résultats satisfaisants, obtenus par Cocordano ([1]), nous ont engagé à adopter des paramètres semblables.

Les réactions de substitution étant radicalaires, nous avons pensé utiliser, pour notre étude, la notion d'indice de valence libre I_r. En effet, cet indice représente la réactivité d'un atome r vis-à-vis des réactions radicalaires ou ioniques ([7]). Il se calcule à partir des indices de liaison p_{rs} définis par Coulson ([2]) :

$$I_r = N - \sum_{rs \text{ adj.}} p_{rs}, \qquad \text{avec} \quad p_{rs} = \sum_{i=1} n_i C_r^i C_s^i, \tag{4}$$

$\sum_{rs \text{ adj.}} p_{rs}$ représente la somme des indices mobiles aboutissant sur l'atome r. Supposons qu'on connaisse la valeur de cette somme pour tous les composés du carbone, et soit N la plus grande de ces valeurs. N représente, en quelque sorte, la plus grande aptitude de l'atome de carbone à former des liaisons. Plus I_r sera grand, c'est-à-dire plus $\sum_{rs \text{ adj.}} p_{rs}$ sera petit, plus l'atome de carbone correspondant sera réactif. Cette notion n'est pas arbitraire; Julg ([3]) vient de montrer, en effet, à l'aide de méthodes perfectionnées, que l'indice de valence libre représente bien l'aptitude réactionnelle d'un atome de carbone vis-à-vis des substitutions radicalaires ou ioniques. De plus, elle a été utilisée avec succès à des problèmes d'ordre physiologique ([4]).

Tous les calculs correspondent à l'hypothèse de planéité des molécules étudiées, et en séparant les deux systèmes π, lorsqu'il y a lieu. Les énergies ont été obtenues à partir de l'équation séculaire (2), nous avons ensuite déterminé les coefficients C_{ir}, ces valeurs permettant le calcul des indices de liaison.

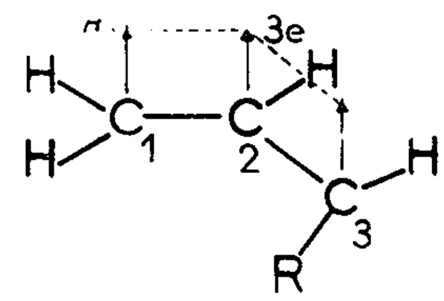
Nous avons déterminé l'indice de valence libre I_r des atomes de carbone situés en α des insaturations correspondantes dans les systèmes radicalaires suivants :

$CH_2{=}CH{-}\dot{C}HR$	$CH{\equiv}C{-}\dot{C}HR$	$CH_2{=}C{=}CH{-}\dot{C}HR$
(I)	(II)	(III)

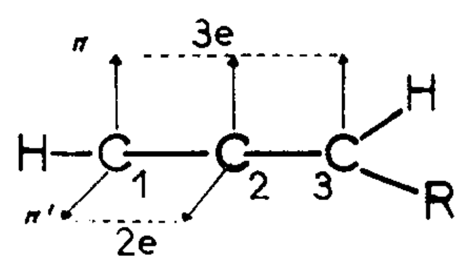
La stéréochimie de chacun de ces composés est indiquée sur la figure ci-après.

Le tableau, qui suit, résume les résultats obtenus. Nous y avons indiqué les indices de liaison p_{rs} et les indices de valence libre.

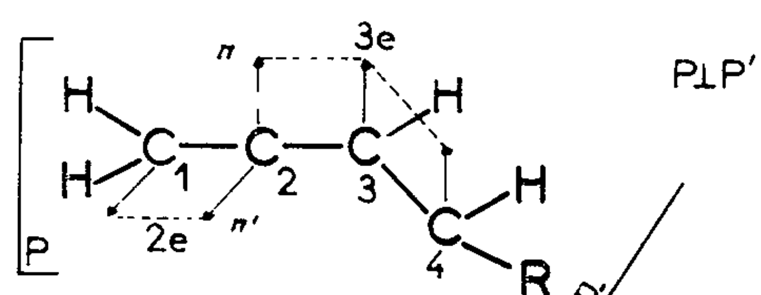
composé I



composé II



composé III



Stéréochimie des radicaux calculés.

Il résulte de ce tableau, que les indices de valence libre des atomes de carbone situés en α des différentes insaturations sont :

$I_r = N - 0{,}6056$, pour un méthylène en α d'une triple liaison;

$I_r = N - 0{,}6884$, pour un méthylène en α d'un enchaînement allénique;

Composés.	Système π.	Indices de liaison. P_{12}.	P_{23}.	P_{34}.	Indices de valence libre. Carbone 1.	Carbone 2.	Carbone 3.	Carbone 4.
(I)......	Système π	0,7239	0,6887	–	N—0,7239	N—1,4126	N—0,6887	–
(II)......	» π	0,7942	0,6058	–	–	–	–	–
					N—1,7940	N—2,3998	N—0,6058	–
	» π'	0,9898	–	–	–	–	–	–
(III).....	» π		0,7235	0,6884	–	–	–	–
					N—0,9997	N—1,7232	N—1,4119	N—0,6884
	» π'	0,9997	–	–	–	–	–	–

$I_r = N - 0{,}6887$, pour un méthylène en α d'une double liaison, résultats tout à fait conformes à l'étude expérimentale, et qui indiquent bien que la triple liaison est la plus active. Quant à l'enchaînement allénique, son pouvoir d'activation apparaît sensiblement le même que celui de la double liaison.

(*) Séance du 25 novembre 1963.
(1) M. COCORDANO, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 738.
(2) C. A. COULSON, *Proc. Roy. Soc.*, 169, 1938, p. 413.
(3) A. JULG, *Status of quantum chemistry* (*Tetrahedron*, 19, 1963, p. 25).
(4) A. JULG et M. COCORDANO, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1070.
(5) G. PEIFFER, *Thèse*, Marseille, octobre 1962.
(6) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson et Cie, Paris, 1952.
(7) B. PULLMAN, *La structure moléculaire*, P. U. F., 1959, p. 85.

(*Faculté des Sciences de Marseille, Département de Chimie organique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la chloration des hydrocarbures aliphatiques.* Note (*) de MM. **Byouk Blouri**, **Germain Lanchec** et **Paul Rumpf**, présentée par M. Marcel Delépine.

Poursuivant leurs recherches sur divers hydrocarbures purs, les auteurs étudient, en fonction de la température de chloration, les variations du rapport entre la vitesse de substitution des hydrogènes fixés sur des carbones primaires et celle des hydrogènes fixés sur des carbones secondaires. Pour le *n*-hexane et ses homologues supérieurs à chaîne normale, on observe une diminution de ce rapport au-delà de 250°.

Dans une Note précédente (1), nous avons exposé nos premiers résultats concernant la chloration du *n*-heptane, et nous avons souligné combien ils diffèrent de ceux qui avaient été annoncés par d'autres chercheurs. Au cours de l'étude approfondie de la chloration et de la bromation de cet hydrocarbure, nous avions constaté des faits imprévus, notamment en ce qui concerne la variation, en fonction de la température, des taux des halogénures primaires et secondaires dans les mélanges obtenus de monohalogénoheptanes isomères.

Afin de vérifier si ces anomalies ne sont pas dues à une conformation privilégiée, particulière au *n*-heptane, nous avons étudié la chloration de cinq autres hydrocarbures normaux (propane, *n*-butane, *n*-pentane, *n*-hexane, *n*-décane) et d'un octane ramifié (iso-octane ou triméthyl-2.2.4 pentane).

L'appareillage utilisé et le mode opératoire de la chloration ont été déjà décrits [(2), (3)]. L'analyse des mélanges de dérivés monochlorés isomères a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse. La séparation des monochlorodécanes a exigé l'emploi de colonnes capillaires (4). Pour l'iso-octane, on a dosé globalement les chlorures primaires, les chlorures secondaires et les chlorures tertiaires. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau.

La figure représente, pour chaque hydrocarbure étudié, les variations, en fonction de la température, du rapport R entre la vitesse de substitution d'un hydrogène fixé sur un carbone primaire et la moyenne des vitesses de substitution, peu différentes, des hydrogènes fixés sur des carbones secondaires.

On constate nettement que pour le propane, le butane et le pentane ce rapport croît régulièrement lorsqu'on élève la température de chloration. Ce résultat est conforme aux règles de Hass (5) qui ont d'ailleurs été déduites de recherches sur des hydrocarbures légers. On serait tenté de l'interpréter par l'hypothèse d'une plus grande énergie d'activation de la réaction de substitution sur un carbone primaire. Mais pour les carbures normaux à plus de cinq carbones, le rapport considéré reste pratiquement constant jusqu'à 200° environ, passe par un maximum vers 250° et baisse

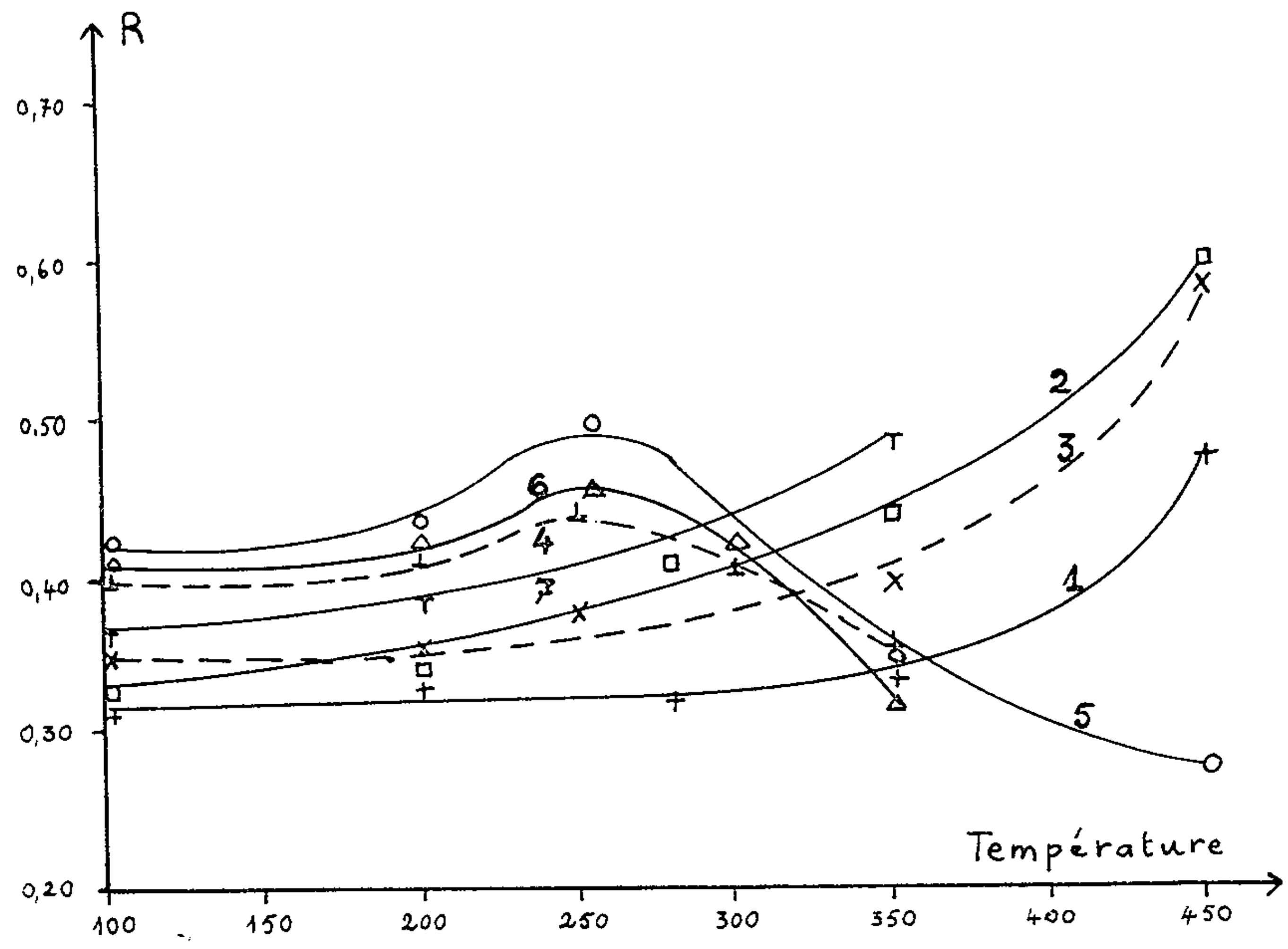
Hydrocarbure.	Température de chloration (°C).	Composition des mélanges monochlorés (%).					R.
		Chloro-1.	Chloro-2.	Chloro-3.	Chloro-4.	Chloro-5.	
Propane	100	48,8	51,2	–	–	–	0,318
	200	49,3	50,7	–	–	–	0,324
	280	49,1	50,9	–	–	–	0,321
	350	49,4	50,6	–	–	–	0,326
	450	58,4	41,6	–	–	–	0,466
n-butane	100	32,8	67,2	–	–	–	0,325
	200	33,9	66,1	–	–	–	0,342
	280	37,7	62,3	–	–	–	0,404
	350	39,3	60,7	–	–	–	0,431
	450	47,1	52,9	–	–	–	0,594
n-pentane	100	25,7	46,7	27,6	–	–	0,346
	200	26,0	46,7	27,3	–	–	0,351
	250	27,6	46,7	25,7	–	–	0,381
	350	27,9	47,4	24,7	–	–	0,387
	450	36,7	41,2	22,1	–	–	0,579
n-hexane	100	23,0	41,3	35,7	–	–	0,398
	200	23,6	41,0	35,4	–	–	0,412
	250	24,6	41,1	34,3	–	–	0,435
	300	23,1	43,7	33,2	–	–	0,400
	350	20,7	46,5	32,8	–	–	0,348
n-heptane	100	20,1	35,5	30,9	13,5	–	0,419
	200	20,6	36,0	30,0	13,4	–	0,432
	260	23,0	33,3	30,0	13,7	–	0,497
	350	17,1	36,9	33,5	12,5	–	0,343
	450	14,2	38,2	35,4	12,2	–	0,276
n-décane	100	13,5	22,5	22,2	22,0	19,8	0,416
	200	13,3	22,7	22,6	21,7	19,7	0,409
	260	14,5	25,4	21,4	20,2	18,5	0,452
	300	13,4	24,9	21,3	20,1	20,3	0,412
	350	10,6	25,4	21,1	20,2	22,7	0,316

		Chlorures			
		primaires.	secondaires.	tertiaires.	
Iso-octane	100	65,4	25,2	9,4	0,365
	200	68,2	23,7	8,1	0,384
	350	72,8	20,0	7,2	0,485

ensuite. Quant à l'iso-octane, il se comporte comme les hydrocarbures à chaîne courte.

Nous avons vérifié que les dérivés halogénés primaires ne subissent pas d'isomérisation en dérivés secondaires aux températures atteintes dans nos halogénations et pendant des temps au moins doubles de la durée des essais.

L'explication proposée à propos du *n*-heptane [2] n'est pas en contradiction avec nos nouvelles observations : comme on pouvait s'y attendre, une chaîne courte ou ramifiée s'oppose à la conformation annulaire, privilégiée aux hautes températures, et supprime par là même l'effet stérique diminuant l'accessibilité des hydrogènes des carbones primaires et leur probabilité de réaction. D'autres hypothèses peuvent cependant être envisagées.



1, propane +; 2, *n*-butane □; 3, *n*-pentane ×; 4, *n*-hexane ⊥; 5, *n*-heptane ○; 6, *n*-décane △; 7, iso-octane ⊤.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) B. Blouri et G. Lanchec, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3103.
(2) B. Blouri, C. Cerceau et G. Lanchec, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 304.
(3) B. Blouri, C. Cerceau et J. E. Fauvet, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 477.
(4) B. Blouri, J. E. Fauvet et P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1855.
(5) H. B. Hass, E. T. Mc Bee et B. Weber, *Ind. Eng. Chem.*, 27, 1935, p. 1190; 28, 1936, p. 333.

(*Centre d'Etudes et de Recherches de Chimie Organique Appliquée C. N. R. S., à Bellevue.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'absorption ultraviolette de deux dicyano-2.3 propane nitriles substitués.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Almange** et **Robert Carrié**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'absorption ultraviolette des dicyano-2.3 phényl-3 et diphényl-3.3 propane nitriles, en solution dans divers solvants et pour plusieurs concentrations, a été étudiée. Ces composés présentent un comportement anormal. Leurs caractéristiques spectrales sont comparées à celles des dicyano-2.3 méthyl-3 propane nitriles, des succinonitriles et des malonitriles correspondants.

Dans le cadre de recherches sur la structure et la réactivité des dicyano-2.3 propane nitriles substitués de formule générale (I) :

$$(R)\,(R')\,C(CN).CH(CN)_2 \quad \text{(I)}$$

nous avons été conduits à étudier l'absorption ultraviolette des composés (I) pour lesquels $R = C_6H_5$, $R' = H$ et $R = R' = C_6H_5$.

Les caractéristiques spectrales des dicyano-2.3 méthyl-3 propane nitriles (II), des succinonitriles (III) et des malonitriles substitués (IV) avec $R = C_6H_5$, $R' =$ et $R = R' = C_6H_5$ ont été également déterminées.

$$(R)\,(R')\,C(CN).C(CH_3)\,(CN)_2 \quad \text{(II)} \qquad (R)\,(R')\,C(CN).CH_2.CN \quad \text{(III)}$$

$$(R)\,(R')\,CH.CH(CN)_2 \quad \text{(IV)} \qquad (R)\,(R')\,C{=}C(CN)_2 \quad \text{(V)}$$

1. La préparation des composés (I) [1] et (III) [2] a été décrite précédemment.

a. Les composés (II) sont obtenus par méthylation des trinitriles (I). La mobilité déjà signalée [1] de l'hydrogène porté sur le carbone 2 de ces derniers permet une métallation facile du composé. Par action, à froid, et en solution hydroalcoolique (80 % d'éthanol) le nitrate d'argent conduit au dérivé argentique de (I). Traité par ICH_3 en suspension dans l'éther, ce dérivé donne le trinitrile (II) :

$R = C_6H_5$, $R' = H$ [Rdt 42 % signalé dans la littérature [3]],
$R = R' = C_6H_5$ (Rdt 62 %, F 115-116°).

b. Les malonitriles (IV) peuvent être préparés à partir des dinitriles éthyléniques correspondants (V) suivant la technique décrite par Bargain [4]. Lorsque $R = R' = C_6H_5$ le composé (IV) est obtenu à partir de (V) avec un meilleur rendement en utilisant la méthode de Clemmensen (Rdt 68 %).

2. *a.* L'absorption ultraviolette des composés (I) dissous dans l'éthanol, le chloroforme et le mélange éthanol-hexane (10, 40, 60 et 70 % d'hexane) a été déterminée. Dans l'alcool et le chloroforme les trinitriles (I) sont étudiés à diverses concentrations. Dans les tableaux suivants ε et c

désignent respectivement le coefficient d'extinction moléculaire relatif à la longueur d'onde λ et la concentration molaire de la solution examinée.

TABLEAU I.

$R = C_6H_5$, $R' = H$.

Chloroforme.

		λ (mμ).			
		268.	257.	249.	242,5.
$c = 1,721.10^{-3}$.	ε	249	294	207	93
$c = 1,154.10^{-3}$.	ε	276	324	234	118

Éthanol.

		λ (mμ).			
		267.	256,5.	250,5.	242,5.
$c = 1,613.10^{-3}$.	ε	250	340	311	275
$c = 0,812.10^{-3}$.	ε	302	418	432	424

Mélange éthanol-hexane, $c = 2,000.10^{-3}$.

		λ (mμ).		
% hexane.		267.	256,5.	237,5.
10	ε	213	286	139
40	ε	202	272	93
60	ε	195	258	64
70	ε	194	255	39

TABLEAU II.

$R = R' = C_6H_5$.

Chloroforme.

		λ (mμ).			
		268,5.	258,5.	253.	240,5.
$c = 0,898.10^{-3}$.	ε	417	578	447	225
$c = 0,437.10^{-3}$.	ε	413	573	441	217

Éthanol.

		λ (mμ).			
		268,5.	258.	252.	243,5.
$c = 0,900.10^{-3}$.	ε	402	627	559	434
$c = 0,437.10^{-3}$.	ε	495	763	733	666

Mélange éthanol-hexane, $c = 0,860.10^{-3}$.

		λ (mμ).		
% hexane.		268,5.	258.	243,5.
10	ε	394	620	401
40	ε	390	611	341
60	ε	358	563	276
70	ε	342	541	238

L'absorption de ces composés augmente donc avec la dilution pour les solutions alcooliques et le pourcentage en alcool pour les mélanges alcool-hexane. La variation du coefficient d'extinction est particulièrement sensible entre 250 et 230 mμ.

b. L'absorption ultraviolette des composés (II), (III) et (IV) avec $R = C_6H_5$, $R' = H$ et C_6H_5 a été étudiée dans le chloroforme et l'éthanol. Cette absorption varie peu lorsqu'on change de solvant et, dans un solvant donné, les coefficients d'extinction moléculaire ne dépendent pas de la concentration aux erreurs d'expériences près.

Il ressort de cette étude les faits principaux suivants :

1° Le comportement anormal des composés (I) semble lié à la présence de l'hydrogène mobile porté sur le carbone 2 d'une part et à l'existence d'un groupement nitrile lié au carbone 3 d'autre part. Des résultats analogues ont été rapportés récemment ([5]).

2° L'existence d'un équilibre entre (I) et la forme tautomère imine, résultant de la migration de l'hydrogène mobile sur l'azote d'un des groupements nitriles liés au carbone 2 ne semble pas pouvoir, tout au moins à elle seule, expliquer les résultats obtenus. En solution alcoolique, la variation du coefficient d'extinction moléculaire des composés (I) avec la concentration, est à cet effet, significative. De plus, l'addition d'hexane devrait stabiliser la forme imine et donc augmenter l'absorption alors que l'inverse est observé.

Comme il été suggéré récemment, l'association du tautomère iminé pourrait expliquer l'absorption anormale des composés (I) ([5]).

L'étude de l'absorption infrarouge de ces composés actuellement en cours doit permettre d'apporter un certain nombre de précisions à ce sujet.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

([1]) J.-P. ALMANGE et R. CARRIÉ, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1781.

([2]) R. CARRIÉ, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1962 et références citées.

([3]) G. CORSON et G. STOUGTHON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 2832.

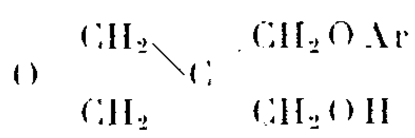
([4]) M. BARGAIN, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Rennes, 1962.

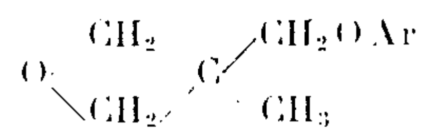
([5]) T. R. KASTURI, B. N. MYLARI, A. BALASUBRAMANIAN et C. N. R. RAO, *Canad. J. Chem.*, 40, 1962, p. 2272.

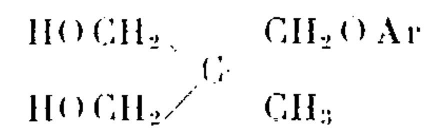
(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale. Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrogénolyse par* $LiAlH_4$ *du bis-tosylate du phénoxyméthyl-2 méthyl-2 propanediol-1.3*. Note (*) de Mmes **Jacqueline Seyden-Penne**, **Anne Habert-Somny** et M. **Pierre Chabrier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons montré [(1), (2)] que, par action de l'hydrure de lithium-aluminium sur les aryloxyméthyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétannes (I) ou encore par hydrolyse acide des aryloxyméthyl-3 méthyl-3 oxétannes (II), on obtenait les aryloxyméthyl-2 méthyl-2 propanediols-1.3 (III).

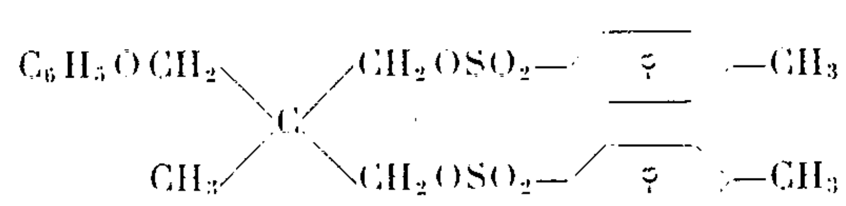

(I)


(II)


(III)

Nous nous proposons d'examiner l'hydrogénolyse par $LiAlH_4$ du bis-tosylate du phénoxyméthyl-2 méthyl-2 propanediol-1.3 (III, Ar = C_6H_5).

Cet ester (IV) est aisément obtenu par action du chlorure de *p*-toluène-sulfonyle en excès sur le diol (III, Ar = C_6H_5) dans la pyridine.


(IV)

Nous avons effectué la réduction dans différents milieux : le diéthyléther, le di-isopropyléther, le di-*n*-butyléther et le T. H. F.

Selon la nature du solvant et les proportions d'hydrure employées, nous avons obtenu différents composés en diverses proportions.

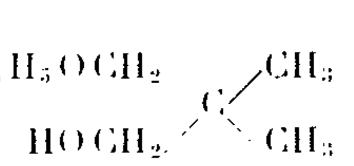
Ce sont :

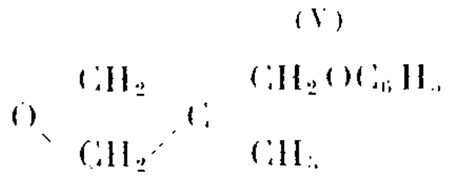
— l'éther néopentylique du phénol (V) caractérisé par son analyse centésimale, son spectre infrarouge, son spectre de résonance magnétique nucléaire (un singulet à $\delta = 1{,}0.10^{-6}$ d'intensité 9, un singulet à $\delta = 3{,}4.10^{-6}$ d'intensité 2, un multiplet centré à $\delta = 6{,}85.10^{-6}$ d'intensité 5, exprimés par rapport au tétraméthylsilane pris comme étalon interne);

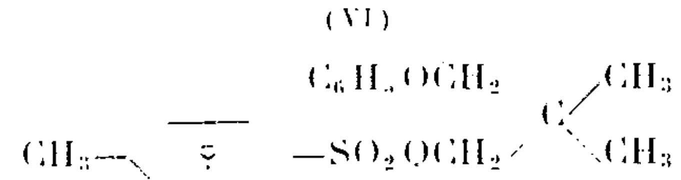
— le phénoxy-3 diméthyl-2.2 propanol (VI) qu'on peut également préparer par action de $LiAlH_4$ sur le phénoxyméthyl-3 méthyl-3 oxétanne (VII);

— le tosylate de cet alcool (VIII).

$C_6H_5OCH_2C(CH_3)_3$
(V)


(VI)


(VII)


(VIII)

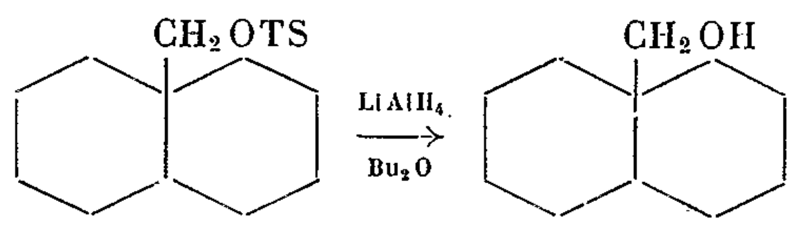
Dans le di-isopropyléther, la réaction n'a pas lieu.

Dans le T. H. F., on obtient en outre une quantité notable de butanol, fait qui n'a jamais été signalé lors de la réduction de tosylates par $LiAlH_4$ dans ce solvant, mais qu'on peut rapprocher des observations de Bailey et Marktscheffel [3] qui en isolent lors de l'hydrogénolyse du chlorure de benzyle dans les mêmes conditions.

Nous indiquons nos résultats dans le tableau ci-dessous.

Solvant..	T°(°C).	mol-g $LiAlH_4$ / mol-g tosylate.	%(V).	%(VI).	%(VII).
T. H. F.	Reflux	2	20,5	15	35
		3	61	8	13
		4	61	-	-
$(C_2H_5)_2O$	Reflux	3	20,5	-	50
$(n\text{-}C_4H_9)_2O$	70	3	5,5	25	47

La réaction semble donc se produire en deux stades : le premier, facile puisque nous n'avons jamais retrouvé de produit de départ, est la réduction d'une fonction tosylate en méthyle pour donner le monotosylate (VIII). Le second, plus difficile, consiste en une attaque nucléophile soit sur le carbone avec rupture de la liaison C—O soit sur le soufre avec rupture de la liaison O—S : une hydrogénolyse semblable a déjà été notée avec des tosylates d'alcools à structure néopentylique tels que le tosylate de transdécalyl-9 carbinyle (IX) [4].



(IX)

L'influence du milieu n'a toutefois pas été signalée. En effet, ce dernier type de coupure a surtout lieu dans le cas présent au sein de l'éther di-*n*-butylique, à la température d'ébullition du T. H. F. : c'est donc un effet spécifique du solvant.

Nous pouvons rapprocher de ceci l'attaque nucléophile du tosylate de néopentyle (X, R = $SO_2C_6H_4CH_3p$) par divers réactifs [5]; la morpholine, le thiophénate de sodium et l'iodure de sodium provoquent une coupure de la liaison C—O tandis que le méthylate de sodium conduit à l'alcool néopentylique (X, R = H) par coupure de la liaison O—S.

$$(CH_3)_3CH_2OR$$

(X)

Nous avons essayé d'obtenir par cette voie l'éther néopentylique du phénol (V). La réaction fut négative et il semble que les phénates réagissent comme les alcoolates.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) J. Cheymol, P. Chabrier, J. Seyden-Penne et A. M. Somny, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1951.

(2) J. Seyden-Penne et A. M. Somny, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 713.

(3) W. J. Bailey et F. Marktscheffel, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 1797.

(4) L. J. Dolby et D. R. Rosencrantz, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1888.

(5) R. F. Hudson, *Chimia*, 16, 1962, p. 173; F. G. Bordwell, B. M. Pitt et M. Knell *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5004.

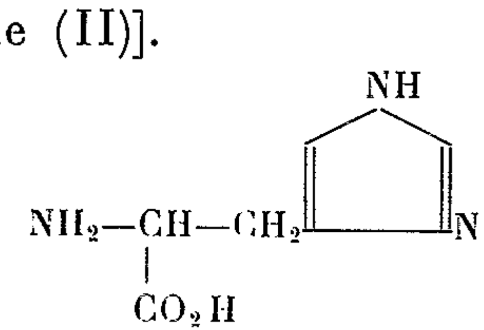
(*C. N. R. S., Institut de Pharmacologie,*
Faculté de Médecine, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la nitration de l'acide L-α-amino-imidazole-4 (ou 5) propionique (L-N^{α}-acétylhistidine).* Note (*) de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï** et **Constant Lepoivre**, présentée par M. Marcel Delépine.

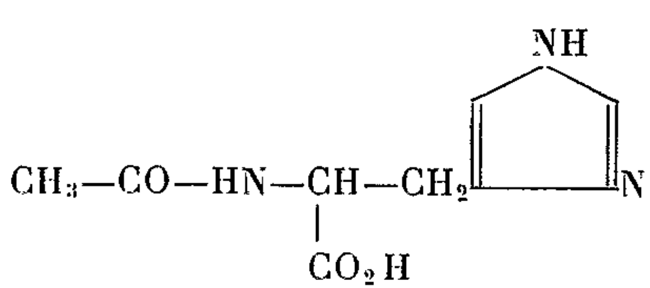
Il est montré que l'acide L-α-aminoimidazole-4 (ou 5) propionique (ou L-N^{α}-acétylhistidine) peut être nitré au sein de l'acide acétique; le produit de la réaction est racémique, et sa composition centésimale correspond, pour trois des quatre éléments présents dans la molécule, à un dérivé dinitré. Ce composé est dépourvu d'activité trichomonocide.

La L-histidine ou acide L-α-aminoimidazole-4 (ou 5) propionique (I) est un des acides aminés naturels les plus facilement accessibles et les plus étudiés, et néanmoins, à part les études concernant la substitution sur la fonction amine, aucune réaction de substitution nucléaire de ce composé n'a encore été examinée en détail.

Avec l'espoir d'aboutir à des substances qui seraient douées d'activité pharmacodynamique, notamment de propriétés antibactériennes ou antiparasitaires (on sait que plusieurs dérivés nitrés de l'imidazole possèdent une forte activité contre les trichomonas, et au moins l'un d'eux, le flagyl, a été introduit avec succès en thérapeutique), nous nous sommes intéressés à la réaction de nitration du dérivé N^{α}-acétylé de la L-histidine [formule (II)].



(I)



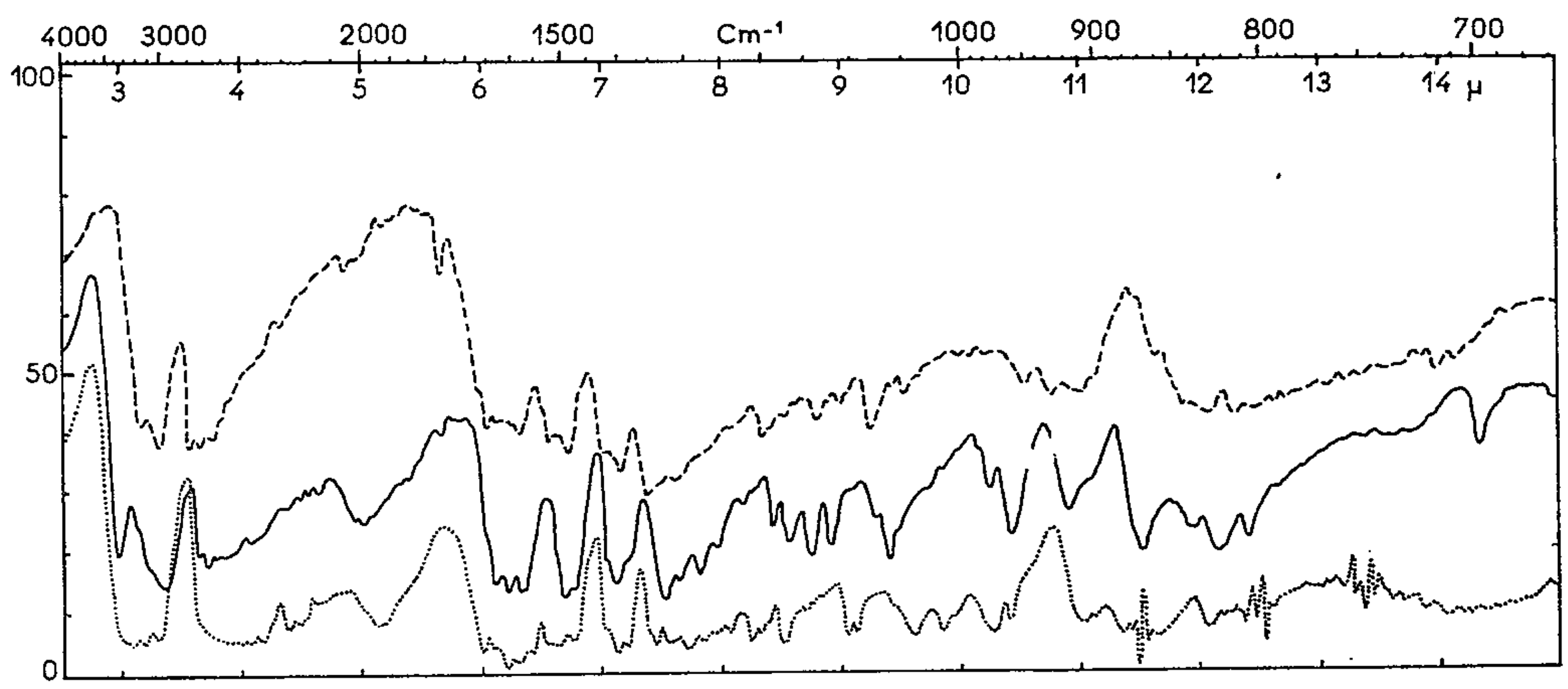
(II)

Ce dérivé acétylé peut être obtenu sous sa forme optiquement active en faisant réagir l'anhydride acétique sur la L-histidine au sein de l'acide acétique glacial pendant 2 h, à la température du bain-marie bouillant [1]. Nous avons tenté la nitration de ce corps dans les conditions suivantes :

5g de L-N^{α}-acétylhistidine sont mis en suspension dans 20 cm^3 d'acide acétique glacial, et la suspension obtenue est additionnée de 3,5 cm^3 d'acide nitrique (de densité 1,42); un léger échauffement se produit, avec dissolution du solide et jaunissement de la solution ainsi obtenue. On chauffe alors à un reflux doux pendant 6 h, laisse refroidir, et dilue avec 20 cm^3 d'eau. Aucune cristallisation ne se produisant, on évapore sous vide, et rajoute 10 cm^3 d'eau qu'on évapore ensuite, ce traitement étant répété deux fois. Finalement, le résidu solide est dissous dans le minimum d'eau chaude; l'addition à cette solution, de quelques centimètres cubes d'acétone fait précipiter une huile qui se solidifie à la glacière après 2 à 3 jours. Le rendement est d'environ 4 g d'un solide cristallin

qui recristallise d'un mélange d'eau et d'acétone en prismes microscopiques fondant à 235° (avec décomposition). Ce composé est sensiblement incolore, peu soluble dans l'acétone, très soluble dans l'eau, presque totalement insoluble dans les solvants organiques non hydroxylés tels que le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, etc., particularité regrettable qui fait que nous n'avons pu entreprendre l'étude de ce corps par la méthode de spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

Le spectre de ce composé dans l'infrarouge, déterminé à l'état solide, est reproduit dans la figure, ainsi que ceux de la L-N$^\alpha$-acétylhistidine et du chlorhydrate d'histidine. La comparaison de ces trois spectres montre que notre produit de nitration semble avoir conservé sa structure imidazole, malgré les conditions énergiques de la réaction. Par contre, il a perdu tout pouvoir rotatoire (dans l'eau), la racémisation ayant été complète.



——— chlorhydrate de L-histidine;
.... L-N$^\alpha$-acétylhistidine;
- - - - - - - dérivé de nitration de la L-N$^\alpha$-acétylhistidine.

Au point de vue de la composition centésimale du produit, la détermination du carbone, de l'oxygène, de l'azote, et de l'hydrogène (effectuée au laboratoire de microanalyses de l'Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S. à Gif-sur-Yvette) a donné les résultats suivants :

Trouvé % : C 33,4 et 33,4; H 4,6 et 4,9; O 36,9 et 37,2; N 24,7 et 24,8.

Calculé % pour un dérivé *mononitré* ($C_8H_{10}O_5N_4$) : C 39,7; H 4,2; O 33,0; N 23,1.

Calculé % pour un dérivé *dinitré* ($C_8H_9O_7N_5$) : C 33,5; H 3,2; O 38,0; N 24,4.

Calculé % pour un *nitrate de mononitro-dérivé* ($C_8H_{11}O_8N_5$) : C 31,5; H 3,6; O 41,9; N 23,0.

D'après ces résultats (confirmés par des analyses faites dans un autre laboratoire), deux groupements nitro existeraient dans la molécule du composé nitré; d'après ce qu'on sait des règles de substitution dans le noyau imidazole [2], l'un de ces groupements nitro doit se trouver en

position 4 (ou 5), l'autre étant plus difficile à placer, car jusqu'à présent, aucun dérivé dinitré d'un imidazole n'a pu être préparé par substitution directe. Un examen du spectre de résonance magnétique nucléaire aurait pu, s'il avait été possible de le mesurer, nous donner des renseignements à ce sujet, ainsi que sur le nombre exact des atomes d'hydrogène présents dans la molécule (un pourcentage analytique acceptable n'a en effet pu être obtenu pour l'hydrogène). Malheureusement, comme nous l'avons signalé plus haut, l'insolubilité du produit dans les solvants organiques non hydroxylés (en particulier le deutérochloroforme) n'a pas permis de telles mesures.

Quoi qu'il en soit, le produit ainsi obtenu ne possède pas d'activité antitrichomonas appréciable *in vitro*.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) *Voir*, par exemple, M. BERGMANN et L. ZERVAS, *Biochem. Z.*, 203, 1928, p. 280.

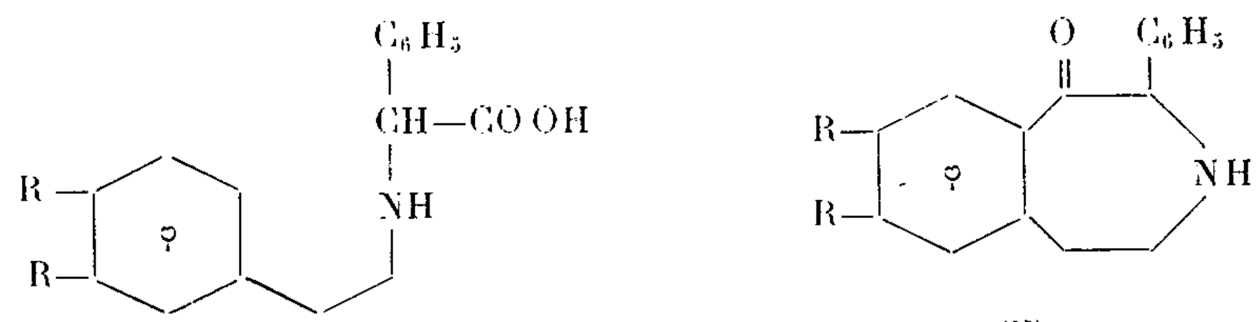
(2) *Voir*, à ce sujet, la monographie de K. HOFMANN, *Imidazole and its derivatives*, 1re partie, Interscience Publishers, New York, 1953, p. 127-135.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'anhydride trifluoracétique sur des acides α-phénéthylamino-phénylacétique.* Note (*) de M. **Jean Gardent**, présentée par M. Marcel Delépine.

Agissant sur des acides α-phénéthylamino phénylacétiques l'anhydride trifluoracétique provoque une acylation de l'azote par le groupe trifluoracétyl suivie d'une double cyclisation conduisant à des trifluorométhyl-phényl-oxo-tétrahydro-oxazolo-isoquinoléines.

Il a été montré que l'anhydride trifluoracétique est capable de provoquer des acylations intramoléculaires. Par exemple, agissant sur l'acide phénylbutyrique, il conduit dans les conditions douces à l'α-tétralone ([1]). Nous avons tenté d'obtenir une réaction du même genre à partir d'acides α-phénéthylamino-phénylacétiques (I) qui nous auraient conduit à des phényl-2 tétrahydro-1.2.4.5 benzazépines-3 one-1 (II).



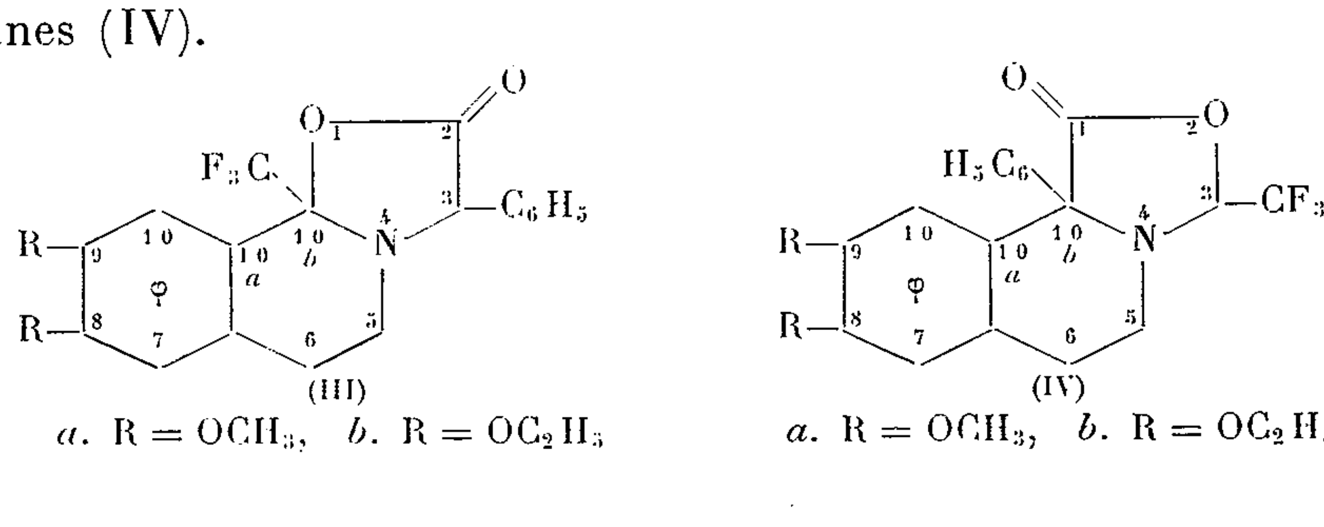
(I) (II)

a. R = H, *b.* R = OCH_3, *c.* R = OC_2H_5

En fait, la réaction suit un cours tout différent. Lorsqu'on fait agir l'anhydride trifluoracétique sur les aminoacides de type (I) dans lesquels les substituants R sont des méthoxy ou des éthoxy (I *b*; I *c*) il se produit une réaction exothermique aboutissant à la formation de deux composés isomères qui ont été séparés par cristallisation fractionnée dans l'alcool.

Il s'agit de composés neutres présentant en infrarouge une très forte bande d'absorption aux alentours de 1800 cm^{-1} et ne donnant pas de dinitro-2.4 phénylhydrazone. Il faut noter au surplus que l'acide α-phénéthylamino-phénylacétique non substitué (I *a* : R = H) ne donne pas de réaction comparable dans les mêmes conditions, ce qui paraît indiquer une participation du noyau aromatique substitué dans la réaction.

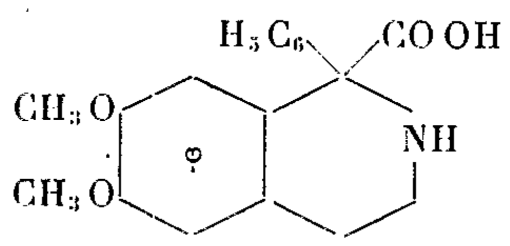
Nous attribuons aux deux composés isomères les formules (III) et (IV) qui en font des oxo-2 tétrahydro-2.3.5.6 10 *b* H-oxazolo [2,3-*a*] isoquinoléines (III) et oxo-1 tétrahydro-1.5.6 10 *b* 3H-oxazolo [4,3-*a*] isoquinoléines (IV).



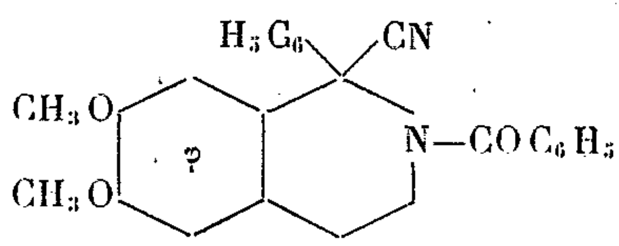
(III) (IV)

a. R = OCH_3, *b.* R = OC_2H_5 *a.* R = OCH_3, *b.* R = OC_2H_5

La formule des composés de type (IV) est justifiée par le fait que par hydrolyse alcaline le composé (IV *a*) fournit la phényl-1 carboxy-1 diméthoxy-6.7 tétrahydro isoquinoléine (V) identifiée par comparaison avec un échantillon authentique. Celui-ci a été préparé suivant le principe que nous avions précédemment indiqué (2) : addition du cyanure de benzoyle sur une dihydro isoquinoléine, en l'occurrence la phényl-1 diméthoxy-6.7 dihydro-isoquinoléine. Cette addition conduit à la phényl-1 cyano-1 benzoyl-2 diméthoxy-6.7 tétrahydroisoquinoléine (VI). L'hydrolyse de ce dernier produit fournit la phényl-1 carboxy-1 diméthoxy-6.7 tétrahydroisoquinoléine (V). Nous avions décrit une hydrolyse de ce type par action de la potasse en solution dans l'alcool amylique. Nous avons trouvé depuis qu'elle était effectuée dans des conditions beaucoup plus satisfaisantes par l'acide phosphorique à 85 % au bain-marie bouillant.



(V)



(VI)

La formule des composés de type (III) n'est encore présentée qu'à titre provisoire et la dégradation de ce corps permettant d'établir sa structure de façon définitive est encore à l'étude.

Si notre interprétation des faits est correcte, il s'agit d'une unique réaction de cyclisation d'un aminoacide substitué en oxazolone. L'hydrogène manquant, du fait de la substitution de l'azote, est fourni par le noyau aromatique substitué ce qui entraîne la fermeture concommitante d'un cycle tétrahydroisoquinoléique, la jonction entre les deux cycles pouvant se faire suivant les deux modalités différentes (III) et (IV).

Oxo-2 *phényl*-3 *diméthoxy*-8.9 *trifluorométhyl*-10 *b tétrahydro*-2.3.5.6 10 *b* H-*oxazolo* [2,3-*a*] *isoquinoléine* (III *a*). — Cristaux incolores F 109-110°; $C_{20}H_{18}F_3NO_4$, calculé %, C 61,07; H 4,61; F 14,49; N 3,56; trouvé %, C 61,06; H 4,68; F 14,19; N 3,63.

Oxo-2 *phényl*-3 *diéthoxy*-8.9 *trifluorométhyl*-10 *b tétrahydro*-2.3.5.6 10 *b* H-*oxazolo* [2,3-*a*] *isoquinoléine* (III *b*). — Cristaux incolores F 100°; $C_{22}H_{22}F_3NO_4$, calculé %, C 62,70; H 5,26; F 13,53; N 3,32; trouvé %, C 62,79; H 5,35; F 13,22; N 3,50.

Oxo-1 *trifluorométhyl*-3 *diméthoxy*-8.9 *phényl*-10 *b tétrahydro*-1.5.6.10 *b* 3H-*oxazolo* [4,3-*a*] *isoquinoléine* (IV *a*). — Cristaux incolores F 179°; $C_{20}H_{18}F_3NO_4$, calculé %, C 61,07; H 4,61; F 14,49; N 3,56; trouvé %, C 61,11; H 4,63; F 14,10; N 3,67.

Oxo-1 *trifluorométhyl*-3 *diéthoxy*-8.9 *phényl*-10 *b tétrahydro*-1.5.6.10 *b* 3H-*oxazolo* [4,3-*a*] *isoquinoléine* (IV *b*). — Cristaux incolores F 138°; $C_{22}H_{22}F_3NO_4$, calculé %, C 62,70; H 5,26; F 13,53; N 3,32; trouvé %, C 62,77; H 5,27; F 13,23; N 3,36.

Phényl-1 *carboxy*-1 *diméthoxy*-6.7 *tétrahydroisoquinoléine* (V). — Cristaux incolores F (déc.) 270-275°; $C_{18}H_{19}NO_4$, calculé %, C 68,99; H 6,11; N 4,47; trouvé %, C 69,28; H 6,51; N 4,73.

Phényl-1 *cyano*-1 *benzoyl*-2 *diméthoxy*-6.7 *tétrahydroisoquinoléine* (VI). — Cristaux incolores F 190°; $C_{25}H_{22}N_2O_3$, calculé %, C 75,35; H 5,57; N 7,03; O 12,05; trouvé %, C 75,60; H 5,66; N 6,53; O 12,18.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) R. FERRIER et J. M. TEDDER, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1435.
(2) J. GARDENT, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2153.

(*Pharmacie Centrale des Hôpitaux de Paris, 47, quai de la Tournelle, Paris, 5e.*)

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Peroxydes intermédiaires dans la fabrication de l'eau oxygénée.* Note (*) de MM. **André Étienne** et **Jean-Pierre Zumbrunn**, présentée par M. Henri Heim de Balsac.

L'autoxydation de composés dihydrogénés, utilisables comme agents de production d'eau oxygénée, fournit des peroxydes constitués par l'addition de 1 mole d'oxygène sur 1 mole de substrat. Ces composés intermédiaires, labiles, sont décomposables complètement par 1 mole d'eau ordinaire en eau oxygénée et en le composé ayant servi à préparer les dihydrures.

On sait que les procédés modernes de préparation industrielle de l'eau oxygénée sont basés sur la réducto-oxydabilité des anthraquinones.

Une anthraquinone, A, dissoute dans un solvant organique, est transformée d'abord, par hydrogénation catalytique, en l'anthrahydroquinone, AH_2, ou en l'anthraquinhydrone, AH, d'après l'équation stœchiométrique

$$A + H_2 = AH_2 \qquad \text{ou} \qquad A + \frac{1}{2}H_2 = AH.$$

Dans un second stade, les produits restant en solution sont oxydés par l'air et une extraction par l'eau fournit une solution aqueuse d'eau oxygénée qui est séparée de la solution organique d'anthraquinone, utilisable pour un nouveau cycle de fabrication; l'équation stœchiométrique est, par exemple avec la forme dihydrogénée, la seule considérée ici :

$$AH_2 + O_2 = A + H_2O_2$$

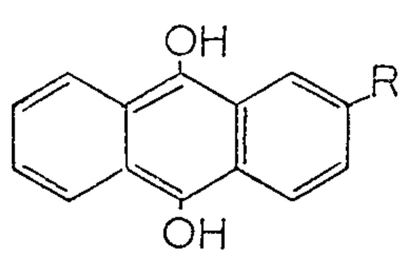
L'extraction par l'eau est une opération commune à tous les procédés, intéressante seulement pour obtenir des solutions aqueuses d'eau oxygénée. Ce traitement n'est toutefois pas toujours nécessaire lorsqu'on désire préparer certains perhydrates de corps minéraux insolubles dans le médium organique. Nous le montrons ci-dessous en utilisant comme substrat rédox l'éthyl-2 anthraquinone, dissoute dans un mélange de xylène et d'acétate de méthylcyclohexyle.

Un corps très réactif, tel que la soude caustique anhydre solide, en fines particules, est capable de se peroxyder dans la solution organique d'autoxydation de l'éthyl-2 anthrahydroquinone (II) pour donner, au bout de très peu de temps, avec un rendement de 94 %, un perhydrate solide dont la composition correspond à 1 mole de soude par mole d'eau oxygénée ($NaOH, H_2O_2$). On est obligé d'admettre la fixation directe de H_2O_2 sur NaOH, celle-ci jouant le rôle d'un agent de séchage vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène de la même manière que pour l'eau ordinaire.

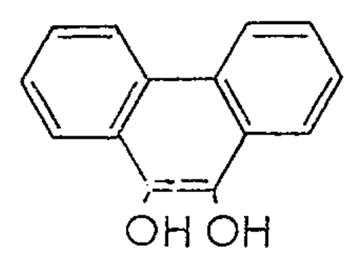
Cependant, des expériences avec d'autres corps solides avides d'eau n'ont pas permis de considérer cette méthode comme générale pour préparer des perhydrates. Dans le milieu anhydre considéré, la formation directe

d'un perhydrate n'a pas toujours lieu mais elle se produit, à coup sûr complètement, en présence d'au moins 1 mole d'eau par mole de substrat.

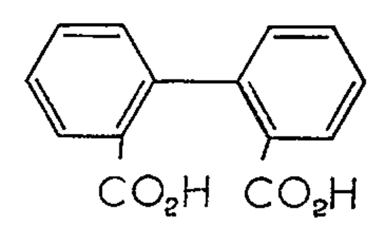
Le carbonate de sodium en fournit un exemple très démonstratif. Alors que ce sel anhydre ne se perhydrate pas dans le milieu organique peroxydé anhydre précédent, il est capable de fixer, sous forme de perhydrate, 97 % de l'eau oxygénée théorique lorsque le milieu renferme une quantité d'eau égale ou supérieure à 1 mole par mole de H_2O_2 à extraire. D'autre part, pour des teneurs en eau inférieures, la quantité de H_2O_2 fixée est directement proportionnelle à la quantité d'eau du milieu, variant de 0 à 1 mole. Enfin, avec un carbonate de sodium hydraté (Na_2CO_3, H_2O) la formation directe du perhydrate, sans addition d'eau, est possible.



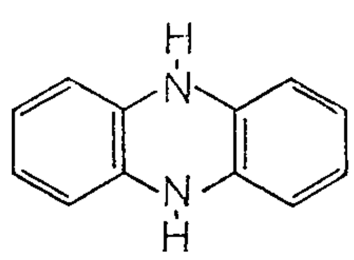
R = H (I)
R = C_2H_5 (II)



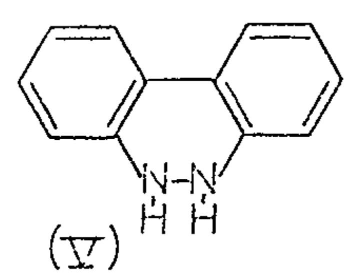
(IV)



(VI)



(III)



(V)

C_6H_5-NH-NH-C_6H_5

(VII)

Ces faits, ainsi que d'autres non relatés ici, nous ont conduits à supposer que, dans l'autoxydation des anthrahydroquinones, il y avait formation d'un peroxyde intermédiaire, produisant de l'eau oxygénée, au contact de l'eau ordinaire ou d'un autre corps très avide de peroxyde d'hydrogène, soude entre autres.

Cette hypothèse paraissait d'autant plus vraisemblable que l'un de nous [1] avait déjà constaté que la dihydro-5.6 benzo [*c*] cinnoline (V), autoxydée dans l'éther anhydre, fournit, par addition de 1 mole d'oxygène à 1 mole de substrat, un peroxyde facilement décomposable par l'eau en H_2O_2 et benzocinnoline.

L'existence de peroxydes intermédiaires du même type pouvait bien être une propriété commune à d'autres composés rédox générateurs d'eau oxygénée.

Nous avons tenu à le vérifier, d'abord, avec la phénanthrène hydroquinone-9.10 (IV), en raison de ses analogies structurales avec la dihydrobenzocinnoline (V).

Si l'on sait [2] que l'autoxydation de la phénanthrène hydroquinone (IV) donne de l'eau oxygénée en milieu alcalin, la réaction est, en revanche,

mal connue, en milieu neutre, et la formation d'eau oxygénée ne paraît pas avoir été signalée. La raison en est peut-être que la présence de H_2O_2, après autoxydation d'une solution organique de phénanthrène hydroquinone, est difficile à mettre en évidence.

En effet, une solution benzénique de phénanthrène hydroquinone (IV), autoxydée, puis agitée avec de l'eau ordinaire, ne libère que très lentement du peroxyde d'hydrogène. Des traitements successifs par l'eau arrivent à extraire progressivement H_2O_2, mais ce n'est qu'au bout de plusieurs heures, voire de plusieurs dizaines d'heures, de contact avec l'eau qu'on peut éliminer de la solution organique à peu près complètement l'eau oxygénée qui s'est formée d'après la stœchiométrie habituelle. Cette libération lente de l'eau oxygénée est probablement la raison pour laquelle la formation de ce corps, lors de l'autoxydation de la phénanthrène hydroquinone en milieu neutre n'avait pas été entrevue. Tout ce qu'on savait antérieurement, c'est que l'autoxydation alcaline de la phénanthrène hydroquinone fournit de l'eau oxygénée et nous avons bien vérifié que l'extraction par l'eau est immédiate en milieu alcalin.

Ces résultats s'accordent avec la formation de peroxydes d'autoxydation intermédiaires que nous avons pu isoler en opérant l'autoxydation dans de bons solvants des formes oxydées et réduites : le tétrahydrofuranne ou le benzène.

La phénanthrène hydroquinone-9.10 (IV), en solution benzénique, fournit, après autoxydation et évaporation à froid, du solvant, un composé peroxydique cristallisé, de couleur orange, F_{inst} 190°, qui se décompose lentement par chauffage au-dessous de 180° en phénanthrène quinone-9.10. L'action de l'eau sur ce peroxyde ne libère que lentement 1 mole H_2O_2.

Dans le tétrahydrofuranne (THF), les phénomènes prennent un autre cours. En effet, l'évaporation à froid d'une solution autoxydée de phénanthrène hydroquinone (IV) conduit à de l'acide diphénique (VI). Il est à signaler que la formation de cet acide est également possible par un repos de plusieurs jours, à froid, ou par chauffage de quelques heures de la solution dans le THF. Cette attaque oxydante de la phénanthrènequinone est connue ([3]), mais elle n'a lieu qu'avec de grandes quantités d'eau oxygénée, à chaud, ou avec de l'acide peracétique; dans notre cas, la réaction est produite lors de la formation d'un peroxyde correspondant à 1 mole H_2O_2 par mole de réactif.

Enfin, pour terminer, signalons que l'isolement d'autres peroxydes d'autoxydation de dihydrures, dissous dans le THF, est possible par évaporation du solvant à 0°. C'est le cas avec l'anthrahydroquinone-9.10 (I), son dérivé éthylé en 2 (II), la dihydro-9.10 phénazine (III), la dihydro-5.6 benzo [*c*] cinnoline (V) et l'hydrazobenzène (VII). Tous les peroxydes obtenus sont instables à la chaleur et donnent la substance déshydrogénée de départ avec dégagement d'oxygène. Traités par l'eau ils fournissent 1 mole d'eau oxygénée et 1 mole de la substance déshydrogénée,

à savoir les anthraquinones, la phénazine, la benzo [c] cinnoline et l'azobenzène.

Les caractéristiques de ces peroxydes sont indiquées dans le tableau.

TABLEAU

Composé autoxydé.	Solvant d'autoxydation.	Aspect des cristaux et point de fusion.	Rdt en H_2O_2 formée par action de l'eau (%).
Anthrahydroquinone-9.10 (I)..	THF	Cristaux incolores, F_{inst} 270-280°	85
Éthyl-2 anthrahydroquinone-9.10 (II)..................	THF	Cristaux incolores, F_{inst} 95°	97
Dihydro-9.10 phénazine (III)..	THF	Cristaux vert noir, F_{inst} 130°	80
Phénanthrène hydroquinone-9.10 (IV)................	Benzène	Cristaux orangés, F_{inst} 190°	34
Dihydro-5.6 benzo [c] cinnoline (V).................	THF	Cristaux jaunâtres, F_{inst} 110°	80
Hydrazobenzène (VII).......	THF	Cristaux orangés, F_{inst} 58°	70

Il est impossible, pour le moment, d'attribuer une structure précise à ces peroxydes intermédiaires et l'on ne peut que faire des hypothèses à ce sujet. L'éventualité d'une association simple de 1 mole d'eau oxygénée et de 1 mole d'anthraquinone, de phénazine, de phénanthrènequinone, de benzocinnoline ou d'azobenzène est à exclure, car la formation directe, par simple mélange, de ces substrats avec H_2O_2 très concentrée (à 80 %) n'a pas lieu. Des recherches spectrographiques pourraient être entreprises pour apporter des renseignements sur les structures, mais elles s'avèrent difficiles en raison du peu de stabilité à l'état sec des peroxydes.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) A. ÉTIENNE et R. PIAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 292.

(2) W. MANCHOT, *Chem. Z.*, 132, 1900, p. 1.

(3) A. F. HOLLEMAN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 29, 1904, p. 169.

(*Laboratoire de Chimie industrielle, Conservatoire national des Arts et Métiers, Paris, 3e*).

MINÉRALOGIE. — *Sur un aspect de remaniement du gisement d'uranium de l'Écarpière (Vendée).* Note (*) de M. **Parviz Assadi**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans une fente alpine, on étudie, par diverses méthodes, une calcédoine rouge, et les quartz de néoformation qui en proviennent dans lesquels des dislocations vis sont mises en évidence par les sphérolites inclus.

Le dépôt filonien du minerai d'uranium de l'Écarpière, entre autres, comprend une calcédoine rubéfiée, également affectée par les cataclases.

Dans les ruptures de cette calcédoine nous avons trouvé de petits cristaux de quartz, simples ou maclés, tout ou partiellement enfumés, renfermant des inclusions solides, en chapelets, orientés suivant l'axe *c* de leur cristal hôte.

Cette calcédoine est opaque en lumière transmise et en lumière réfléchie; cependant les sections polies, examinées en lumière polarisée, montrent une répartition hétérogène d'un pigment, concentré suivant les fronts de croissance de la calcédoine, rappelant ainsi le liséré de Liesegang.

La teneur en fer de la calcédoine dépasse souvent 1 % et les fractions en teneurs décroissantes, obtenues par des séparations magnétiques, étudiées à l'analyse thermique différentielle, à la thermobalance et aux

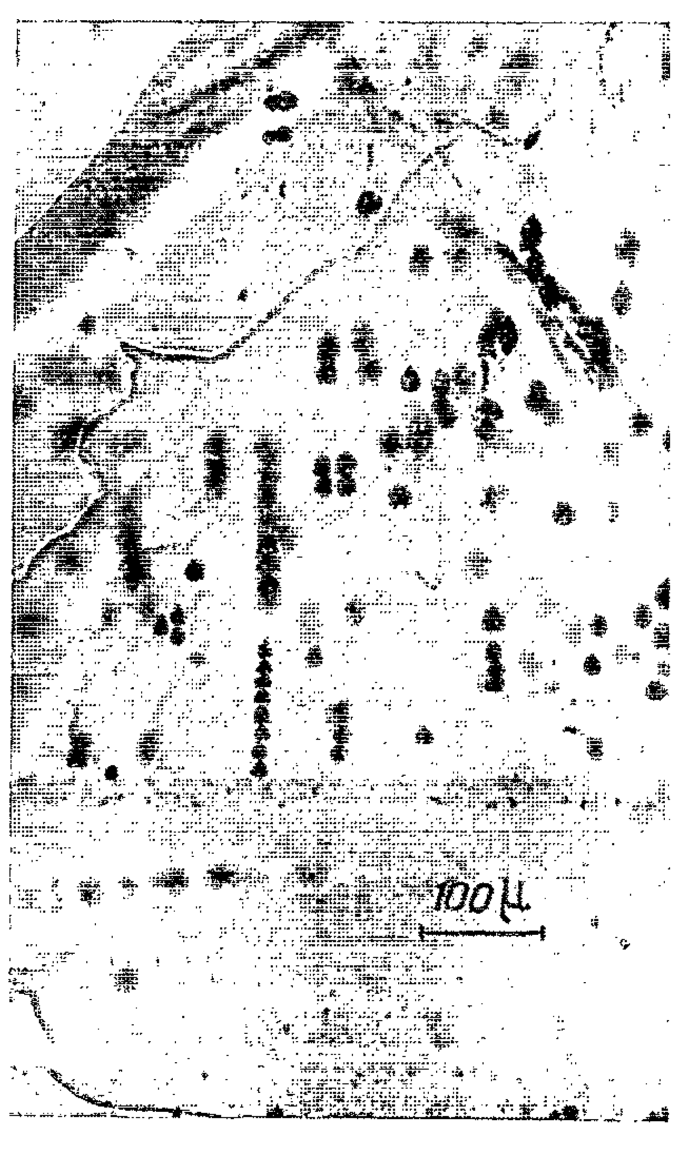


Fig. 1.

rayons X, montrent que le pigment est constitué d'un mélange d'hématite et d'un gel d'oxyde de fer, amorphe aux rayons X.

La fraction la plus riche en fer est presque exempte d'hématite tandis que la fraction la plus pauvre en contient quasi exclusivement. La cristallinité de la calcédoine croît dans le même sens et d'une silice très mal cristallisée on arrive au quartz *sensu stricto*.

Le phénomène s'explique à la fois par une basse température de formation et par la tolérance limitée de coexistence des cristaux hétérotypes mais congénères dans un agrégat compact. La majeure partie d'impureté se réfugie dans la partie moins bien cristallisée.

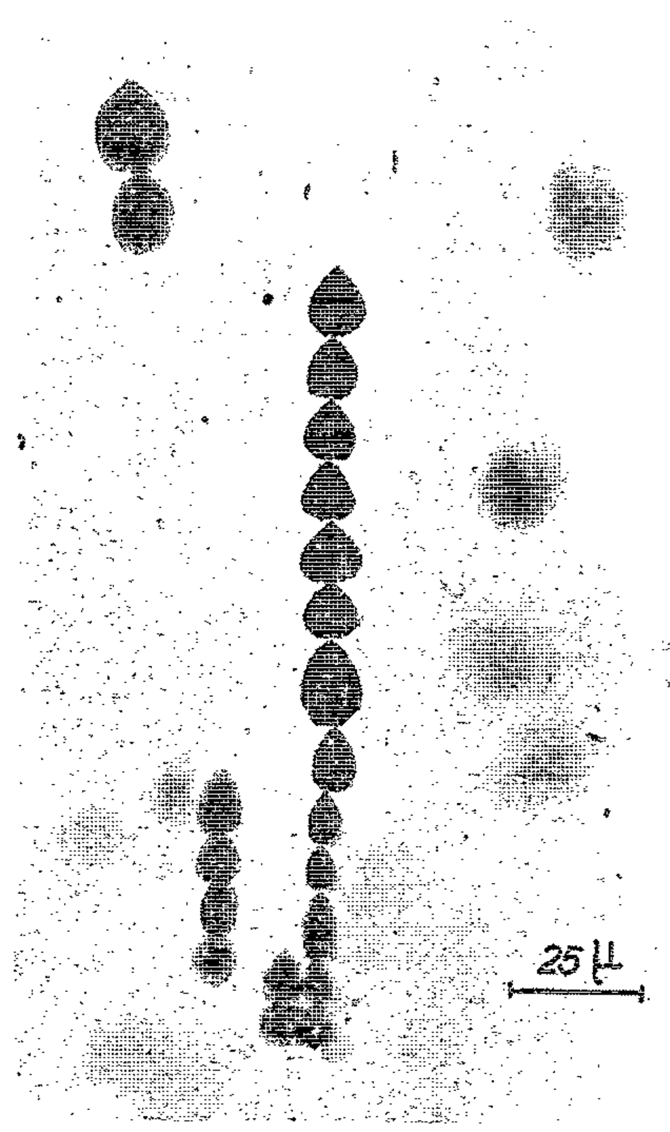


Fig. 2.

Les diagrammes A. T. D. de ces fractions montrent un pic exothermique vers 460°C dont la hauteur va en décroissant dans le sens décrit ci-dessus; il disparaît entièrement à la deuxième chauffe car il provient de la cristallisation du gel d'oxyde de fer. Dans toutes les fractions chauffées, on obtient une bonne définition des raies de diffraction de l'hématite. Notons aussi que la variation de poids dans cette région comme tout au long des diagrammes est très faible.

Les conditions de formation et de stabilité du gel d'oxyde de fer, $Fe_2O_3.nH_2O$, indépendamment de l'effet de l'irradiation, ont été établies par des expériences de synthèse, cependant on croit qu'il est le produit d'un équilibre dynamique [1]. Cette hypothèse peut, peut-être, se justifier ici, car le gel d'oxyde de fer s'est formé en même temps que la calcédoine.

Le phénomène de rubéfaction, qui est un des caractères remarquables de tous les gisements hypogènes d'uranium et de thorium, est lié à l'irradiation de ces éléments et de leurs produits de désagrégation.

On admet [2] que la radiolyse de l'eau dans les solutions hydrothermales est accompagnée de toute une série de réactions conduisant à la formation de H, OH, H_2O_2 et HO_2-, très réactifs, soit réducteur comme l'hydrogène, soit oxydants. Il en résulte différentes réactions d'oxydo-réduction qui conduisent à l'oxydation de fer bivalent par irradiation. Ces réactions expliquent que le fer précipite à partir de solution sous

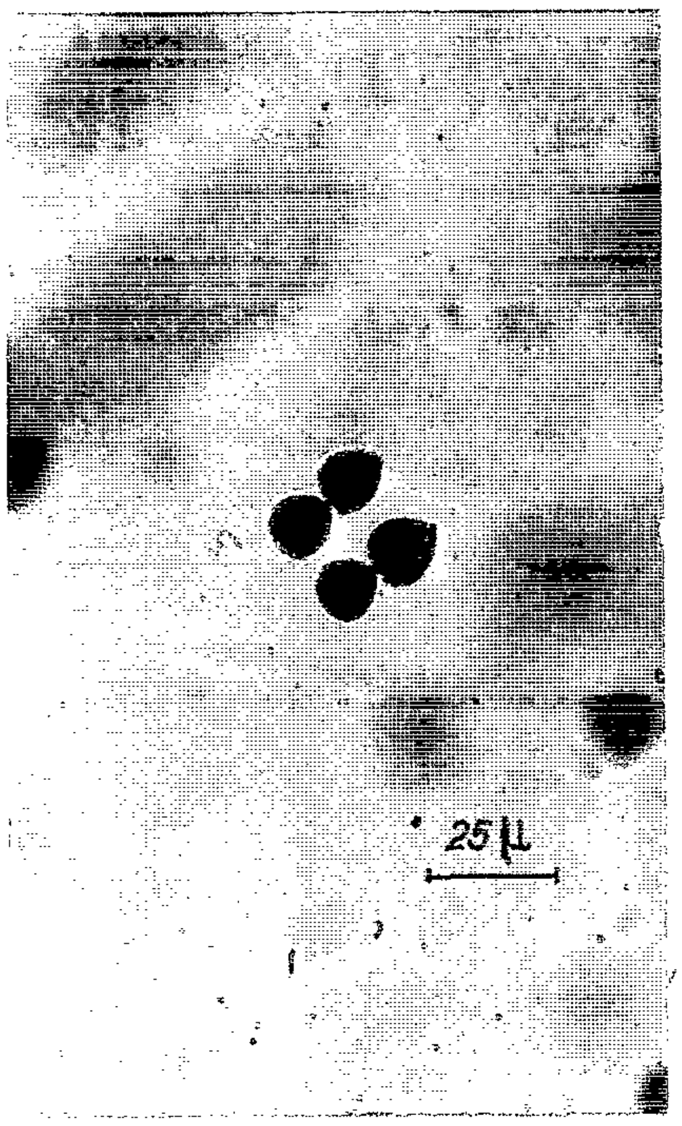


Fig. 3.

forme d'hématite ou d'hydroxydes formant des particules colloïdales très fines en même temps que la silice de la calcédoine.

Selon deux analyses fluorimétrique et spectrale quantitative, les oligo-éléments de la calcédoine en 10^{-6} sont les suivants : uranium, 230; aluminium, 50; magnésium, 30; manganèse, 20; chrome, 20; béryllium, 6; germanium, 5 et plomb, 4.

Les cristaux du quartz se forment avec leur axe ternaire perpendiculaire à l'axe binaire de la fibre de calcédoine, phénomène déjà connu [3]. Ils enferment, dans les dislocations, les impuretés sous forme de sphérolites comme le montrent les microphotographies par immersion I, II, III et IV.

Les sections polies de ces quartz au microscope minéralographique et à la microsonde électronique révèlent que ces sphérolites sont constitués

dans le cas présent par l'hématite; mais on a signalé l'existence de très petits sphérolites de pechblende dans le quartz de gangue dans l'Eldorado Mine au Canada [4].

Nous avons aussi mis en évidence dans une fluorine jaune, provenant du gisement d'uranium de Grury, de nombreux sphérolites d'hématite à double globule dont les axes sont perpendiculaires à un seul plan du clivage bien prononcé et avec leur centre contenu dans ce plan. Le plan



Fig. 4.

de clivage en question marque probablement une discontinuité dans l'édifice de la fluorine soutenue par les rivures d'hématite.

Le fer qui intervenait en quantité importante, plus de 1 %, dans la calcédoine, s'est rassemblé dans les inclusions d'hématite dans les quartz bien cristallisés provenant de cette calcédoine; les quantités notables d'uranium, d'aluminium, etc. qu'on trouve dans la calcédoine originelle se retrouvent aussi en partie dans les quartz comme le font présager les parties enfumées qui résultent de l'action de l'irradiation sur des centres de couleur.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) R. C. MACKENZIE, *The Differential Thermal Investigation of Clays*, London, 1957, p. 307-311.

(2) E. N. BARANOV, *Atomn. Energ. S. S. S. R.*, 5, n° 6, 1958, p. 662-663.

(3) D. P. GRIGORIEV, *Ontogenia mineralov*, Leningrad, 1961, p. 231-234.

(4) D. F. KIDD et M. H. HAYCOCK, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 46, 1935.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Réflexions sur le glaciaire de Dwyka (Afrique du Sud).* Note (*) de M. **Pierre Bellair**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une récente mission en République Sud-Africaine m'a donné l'occasion de voir, sous la conduite expérimentée de géologues et géographes des Universités sud-africaines, des affleurements particulièrement choisis de la célèbre formation de Dwyka. Un conglomérat à l'aspect de moraine très nette, tout à fait comparable aux moraines déposées d'un glacier alpin actuel repose, à Durban par exemple, sur un bed-rock poli et strié. Le Professeur L. C. King nous a fait remarquer que le sens de l'écoulement, évident et incontestable, était tel que le glacier venait de l'océan Indien. Il en fait un argument d'autant plus fort en faveur d'une disjonction gondwanienne que la côte apparaît là comme formée par une faille rectiligne que personne ne semble mettre en doute.

Sur ce glaciaire *absolument certain* repose, après quelques couches faiblement varvées (mais que la diagenèse rend parfois peu nettes), la célèbre tillite, dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs centaines de mètres. Il a toujours paru difficile de ne pas y voir une formation au moins partiellement glaciaire : blocs, galets ou graviers de toute origine, parfois striés, sont isolés dans une matrice assez fine avec de loin en loin des passées conglomératiques d'aspect plus morainique.

L'ensemble est suffisamment induré pour que des cassures ultérieures permettent à des filonnets de quartz de traverser à la fois la matrice et des blocs. Souvent, ces blocs présentent des pointes ou arêtes dirigées vers le bas, caractère considéré comme dû à un lâchage par des glaces flottantes que j'avais déjà observé dans la formation analogue de Tasmanie (environs de Hobart). Mais tous les blocs n'ont pas cette position : une statistique n'a jamais été faite, semble-t-il. Je crois pour ma part à une position *aléatoire* des blocs, position qu'il faut expliquer. Si l'on essaie de comparer cette étrange formation à celles considérées comme glaciaires en France (Granville, Saint-Germain-d'Ectot) force est de reconnaître qu'il y a peu de points communs. La tillite de Cango (Antécambrien) d'Afrique du Sud est également différente.

Rien d'analogue non plus avec la moraine de fond des grands glaciers antarctiques actuels, formée de graviers ou blocs volumineux noyés dans une matière farineuse (éléments de moins de 10 μ); très différentes également apparaissent les formations « de fond » du glacier scandinave, que ce soit en Finlande où les affleurements, montrés par E. Hyyppa à l'excursion C 9 du Congrès géologique international de Copenhague, appartiennent plutôt à un fluvio-glaciaire, ou au bord périphérique de l'inlandsis (Sudètes) où l'apparence de moraines frontales à lobes morts apparaît bien nette

et rappelle en grand ce que montrent en petit d'actuels glaciers alpins moribonds (glaciers d'Arsine et Plate des Agneaux en Dauphiné, ou glacier Buffon aux îles Kerguelen).

Bref, cette tillite de Dwyka ne peut être comparée aux formations glaciaires quaternaires connues. Elle présente avec la formation de Tasmanie des analogies évidentes, mais non une ressemblance totale. Cette dernière est considérée comme marine et les blocs isolés comme des roches transportées par icebergs et lâchées lors de la fonte : de fait, des éléments reposant sur une arête perturbent à leur voisinage la fine lamination apparente dans la matrice. Je n'ai pas vu de semblables perturbations dans la tillite de Dwyka, car celle-ci montre une matrice homogène, sans stratification, au moins aux affleurements visités.

On ne sait évidemment rien sur le mode de disposition de l'inlandsis sud-africain. Mais l'étendue de la tillite, homogène sur des dizaines de milliers de kilomètres carrés suppose une extraordinaire égalité de conditions : cela suggère immédiatement que le glacier a fondu sur place, comme un gigantesque lobe mort : au demeurant on ne voit guère comment il peut en être autrement à partir du moment où l'inlandsis installé sur une pente quasi nulle n'a plus qu'une épaisseur insuffisante pour couler.

Cela suppose même qu'il n'y a pas eu de recul progressif du front analogue à celui de l'inlandsis scandinave ou canadien, phénomène dû à la conjugaison d'un gradient de température Nord-Sud et d'une diminution d'épaisseur du glacier dans le même sens. Mais s'il n'y a pas de gradient *sensible* de température, ni de variation *importante* d'épaisseur, il n'y a aucune raison qu'il en soit ainsi.

Reste à expliquer la formation elle-même : dépôt dans des eaux marines ? Mais alors pourquoi une absence *totale* de fossiles marins, surtout sur une telle étendue : pas une dent de poisson, pas un fragment d'échinoderme; on en connaît (poissons et crinoïdes), mais à la périphérie, dans des couches intercalées et non dans la tillite [1] : ceci est en accord avec l'hypothèse présentée ci-dessous. Et comment expliquer l'absence de stratification, la disposition *aléatoire* des blocaux ? Une hypothèse de travail peut être avancée : supposons que l'inlandsis ait occupé une région endoréique (peut-être rendue endoréique par le glacier lui-même formant barrage en amont) : c'est une hypothèse qui séduirait certainement les partisans d'un Gondwana « éclaté » postérieurement et dont les flores dans les séries superposées au Dwyka montrent, d'après les derniers travaux, une remarquable homogénéité. L'eau de fonte, ne pouvant s'écouler, s'étale sous le glacier : cet « appareil glaciolacustre » est soumis en raison de la variation de température entre le fond et la face inférieure du glacier et du mouvement probable des éléments de glace à un brassage constant : ainsi s'explique l'absence de stratification du dépôt et la disposition aléatoire des blocaux lâchés en eau non tranquille et remaniés. La tillite serait un dépôt lacustre sous-glaciaire.

On ne voit pas d'exemples actuels : cependant, si l'Antarctique se déglaçait, il est vraisemblable que les fosses profondes repérées entre mer de Ross et mers de Bellinghausen et de Weddell se trouveraient coupées de la mer tant que le glacier reposerait encore sur le bed-rock au niveau des seuils de moindre profondeur qui séparent les fosses de la mer libre (il suffit que l'épaisseur du glacier soit en ce point supérieure à la profondeur du plancher océanique, divisée par la densité de la glace). La fusion ne peut dès lors qu'accumuler de l'eau douce dans la cuvette ainsi formée et cette zone de l'inlandsis flotterait sur son eau en fusion.

Mais pour obtenir 300 m de tillite, il faudrait au moins 6 000 m de glace, chargée en moyenne à 5 %. Ce n'est peut-être pas impossible. C'est toutefois bien peu plausible. Il s'ensuit qu'il faut corriger l'image simplifiée d'un glacier mort flottant dans son eau de fusion; soit qu'il faille imaginer un glacier *actif* aboutissant dans un immense lac, soit qu'il y ait eu plusieurs fontes et réavancées successives. La présence de passées morainiques (une très visible à la carrière de Durban) à l'intérieur de la tillite, celle de couches différentes à fossiles marins interstratifiés font penser à cette deuxième éventualité, au demeurant logique si l'on admet que les glaciations anciennes ont présenté des pulsations analogues à celles des glaciations quaternaires.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) H. MARTIN, *Trans. Geol. Soc. South Africa*, 56, 1953, p. 37-41.

(Laboratoire de Géologie S. P. C. N., Faculté des Sciences, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.)

GÉOLOGIE. — *Une solution au problème des séries cristallophylliennes inverses.* Note (*) de M. **Jacques Grolier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Depuis les travaux classiques de J. Jung et M. Roques [(1), (2), (3)], on admet souvent, comme règle générale, dans l'étude des formations cristallophylliennes, le parallélisme des isogrades, de la stratification et de la foliation (anisotropie plane des schistes cristallins). J. Jung et M. Roques (3) écrivent, en outre : « Dans les séries d'ectinites, l'intensité du métamorphisme croît progressivement depuis une couverture non recristallisée jusqu'à un substratum formé de migmatites et de granites » et, à notre avis, les termes mêmes de « micaschistes supérieurs, micaschistes inférieurs, gneiss supérieurs, etc. », adoptés par ces auteurs dans leur classification zonéographique, illustrent bien la vieille idée d'un métamorphisme croissant avec la profondeur.

Bien que J. Jung et M. Roques ne se soient jamais prononcés à ce sujet, il résulte directement, nous semble-t-il, des deux propositions énoncées plus haut, que l'inversion des isogrades témoigne, chaque fois qu'on l'observe, d'un renversement général : les séries *zonéographiquement inverses* seraient des séries *renversées*.

Néanmoins, par comparaison avec la tectonique des terrains sédimentaires, l'épaisseur de ces formations renversées est inhabituelle. Aussi l'existence de séries inverses, constatée en diverses régions du globe, pouvait-elle depuis longtemps rendre perplexes les géologues : ou bien ces formations sont effectivement renversées, ou bien — ce qui paraît également bien singulier — le métamorphisme est inverse dans certains cas, c'est-à-dire que la superposition des isogrades est anormale dès l'origine. De là deux types d'interprétation, soit qu'on cherche à expliquer le renversement, soit qu'on veuille trouver des causes à l'inversion du métamorphisme.

Or si l'on s'en tient aux faits observés, il s'agit de rendre compte :

1° du parallélisme habituel de la stratification et de la foliation;

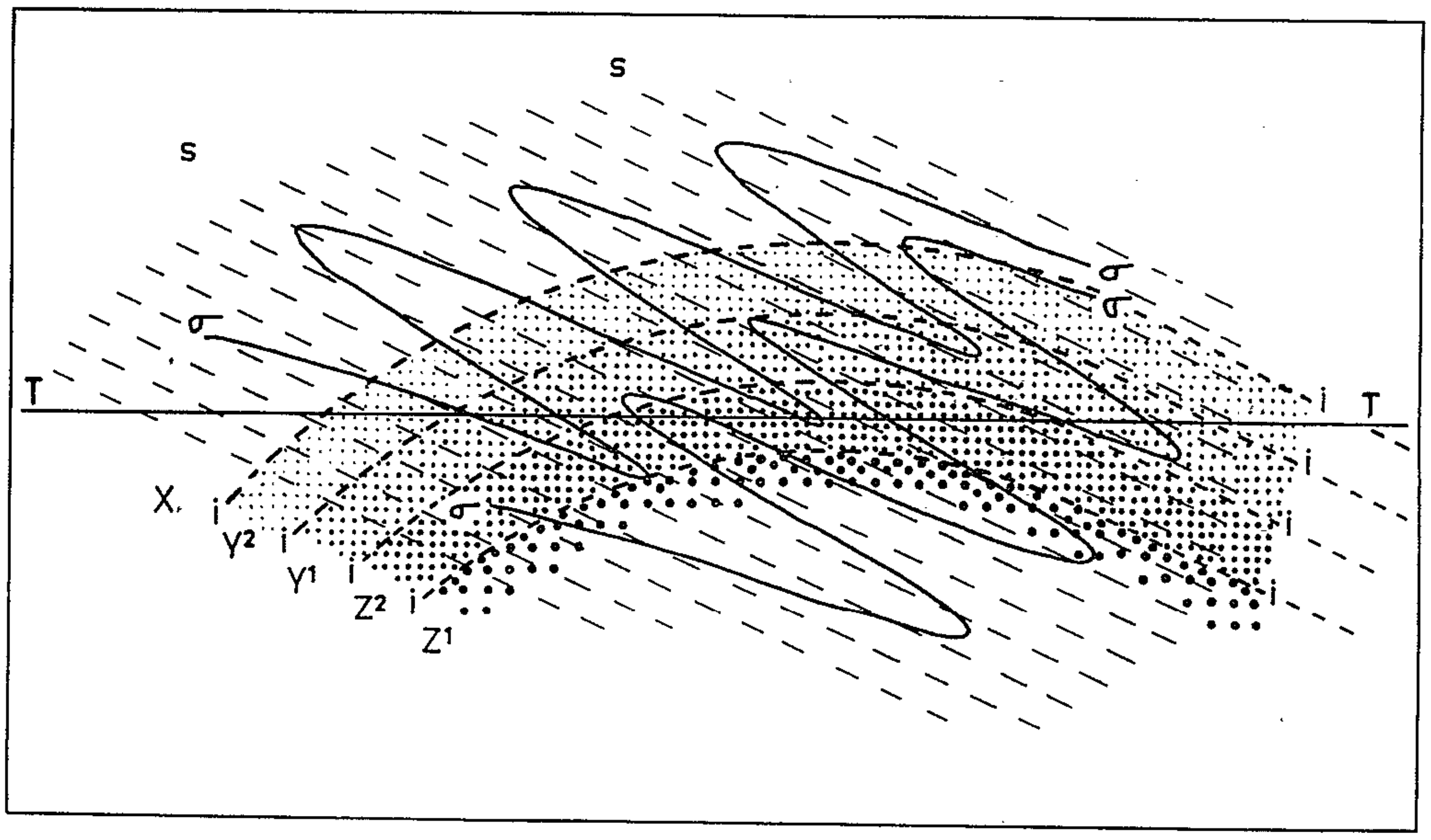
2° de l'existence, à l'échelle régionale, de certains cas d'obliquité des isogrades sur la stratification;

3° du parallélisme apparent des isogrades et de la foliation;

4° de l'existence des séries normales, tout autant que de celle des séries inverses.

Le schéma que nous proposons (*fig.* 1) tient compte de ces observations, en même temps qu'il évite les hypothèses plus complexes du renversement et du métamorphisme inverse. Il représente une formation stratifiée affectée de plis isoclinaux. La stratification est notée σ. Une schistosité s s'est développée parallèlement aux plans axiaux des plis.

Nous supposerons que *s*, qui est une schistosité de Fourmarier ([4]) dans la zone des schistes non métamorphiques, passe sans changement d'orientation à une véritable foliation dans les zones profondes. Les isogrades *ii* sont superposés dans un ordre normal et traduisent un métamorphisme croissant avec la profondeur. X, Y^2, Y^1, Z^2 et Z^1 sont les zones de Jung et Roques, depuis les roches non métamorphiques jusqu'aux gneiss à biotite et sillimanite. Les isogrades *ii* sont indépendants de la stratification σ et peuvent évidemment présenter en plus des indentations, si le plissement isoclinal s'est poursuivi postérieurement à l'avancée ultime des fronts de transformation. TT désigne la surface topographique.



Examinons tout d'abord une région telle que celle représentée dans la moitié gauche de la figure. Le géologue ne connaît en fait des isogrades que leur intersection avec la surface topographique. S'il considère, élevant la « règle générale » au rang de principe, qu'en profondeur ces isogrades sont parallèles à la foliation, il aura l'*illusion* d'avoir affaire à une disposition zonéographique inverse. Pour chaque série cristallophyllienne il faudrait pouvoir déterminer par d'autres moyens la forme des isogrades. C'est ce que Tilley ([5]) réussit autrefois dans un cas particulier, mais il s'en faut que cela soit toujours possible, notamment lorsque le relief est peu marqué. Dans les conditions indiquées par la moitié droite de la figure, le même géologue reconnaîtra au contraire une disposition zonéographique normale. Ainsi est-il possible d'expliquer, dans un même contexte structural, la coexistence des séries normales et inverses.

D'autre part, dans toute la région que représente l'ensemble de la figure, la foliation est *généralement* parallèle à la stratification, puisque le plissement est isoclinal. En outre, ce style de plis rend compte de l'anormale épaisseur apparente des séries. Enfin, il n'interdit pas l'obliquité des isogrades sur la stratification.

Voyons maintenant ce qui se passe en dehors du plan de la figure, c'est-à-dire non plus en coupe mais sur carte. En suivant la foliation en direction, on peut s'attendre à recouper les isogrades, là où s'ennoient les zones de métamorphisme. C'est précisément ce que la série cristallophyllienne inverse de la vallée de la Sioule nous a permis d'observer. Dans la région de Lisseuil (Puy-de-Dôme), les micaschistes à deux micas sont bordés au Nord, au Sud et à l'Ouest par les gneiss à deux micas. Or la foliation est orientée Est-Ouest, aussi bien dans les micaschistes que dans les gneiss, c'est-à-dire que l'isograde Z^2Y^1 séparant les deux zones est oblique sur la foliation.

Cet exemple suggère que le parallélisme, admis par les auteurs, entre la foliation et les isogrades, est beaucoup plus apparent que réel, sans doute du fait que la direction de foliation est généralement déterminée par un nombre insuffisant de mesures, et probablement aussi du fait que les phases les plus récentes des plissements multiplient les charnières, sans que les méthodes de la zonéographie permettent de les dessiner. La série de la Sioule elle-même présente ce parallélisme apparent dans la plupart des endroits. Mais le repérage de foliation en un très grand nombre de stations montre qu'il n'en est pas ainsi partout. Certes, le parallélisme foliation-isogrades est un cas fréquent, mais en fait on ne saurait l'admettre comme une règle générale, moins encore comme un principe.

Le problème des séries cristallophylliennes inverses apparaît alors sous un tout autre jour et le schéma proposé (*figure*) en fournit, nous semble-t-il, une solution nouvelle; à une condition cependant : considérer la foliation des schistes cristallins comme l'équivalent profond de la schistosité au sens de Fourmarier.

Mais cette dernière proposition, pressentie actuellement par de nombreux géologues [(6), (7), (8)], reste encore à démontrer.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) J. JUNG et M. ROQUES, *Rev. Sc. Nat. d'Auv.*, 1, n° 4, 1936, p. 34.

(2) M. ROQUES, *Thèse* (*Mém. Carte géol. Fr.*, 1941).

(3) J. JUNG et M. ROQUES, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, n° 235, 1952, p. 4, 7 et 12.

(4) P. FOURMARIER, *Ann. Soc. géol. Belg.*, 75, 1952, p. B 181-194.

(5) C. E. TILLEY, *Quart. J. Geol. Soc., London*, 81, 1925, p. 100-112.

(6) G. GUITARD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2, 1960, p. 862-887.

(7) J. RODGERS, *in* Livre à la mémoire du Professeur P. Fallot, *Mém. h.-sér. Soc. géol. Fr.*, 1, 1960-1962.

(8) P. VIALON, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1963, p. 132-133.

(*Laboratoire de Géologie et Minéralogie, Faculté des Sciences de Lille.*)

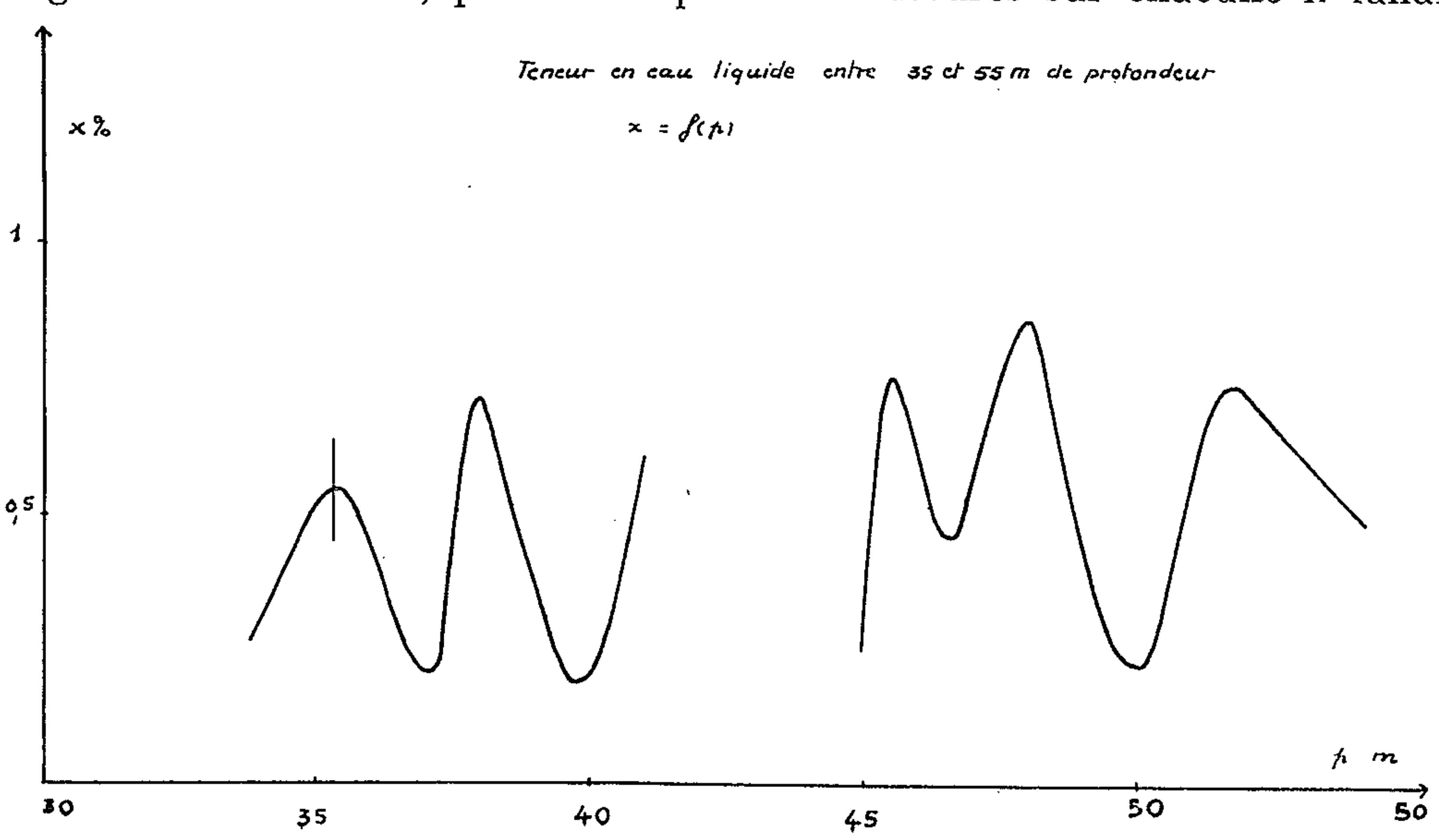
GLACIOLOGIE. — *Stratigraphie de la glace tempérée à l'aide de la teneur en eau liquide.* Note (*) de M. **Jean-Louis Joubert**, transmise par M. Léon Moret.

On a carotté un glacier tempéré, c'est-à-dire au point de fusion dans toute sa masse, dans sa zone d'alimentation, à 3 65o m, jusqu'à 6o m de profondeur. La teneur en eau liquide de la glace imperméable présente une variation périodique qui suit les couches annuelles.

La recherche des couches annuelles dans un glacier tempéré est difficile, parce que les propriétés physiques de la glace (densité, cristallisation) varient peu ou pas. Le dosage des isotopes stables ou des retombées radioactives n'a pas donné de résultats satisfaisants non plus. Le Professeur L. Lliboutry nous a proposé de mesurer la teneur en eau liquide pour voir si elle présentait des variations périodiques.

Pour cela il fallait procéder à un carottage continu d'un glacier dans sa zone d'alimentation et étudier la teneur en eau des carottes au fur et à mesure de leur extraction. Le névé choisi a été la Vallée Blanche dans le massif du Mont-Blanc vers 3 56o m d'altitude, à proximité du laboratoire de l'Aiguille du Midi. Un forage mené au mois de septembre par l'Entreprise Bachy a permis de carotter 6o m de glacier. On a découvert une nappe phréatique considérable (3 m d'épaisseur) à la limite de la glace et du névé vers 33 m de profondeur. Elle a rendu très difficile la conservation du trou entre deux carottages et a obligé à retiré des carottes longues.

La méthode de mesure a été la calorimétrie, une autre méthode basée sur la pénétration d'une onde de froid dans une barre de glace isolée thermiquement sur ces parois ne donnant pas une précision suffisante. Vu la longueur des carottes, pour faire plusieurs mesures sur chacune il fallait



opérer rapidement, en ne laissant séjourner les carottes en attente qu'à une température voisine de 0°. Cette dernière condition fut réalisée en opérant dans un iglou à l'abri des radiations solaires où l'on ne s'écartait guère de ± 1° du zéro. Il fallait aussi conserver l'échantillon pour les études de texture et donc opérer par gel de l'eau et non fusion de la glace. On a limité les mesures calorimétriques à 15 mn, en ayant au préalable étalonné les différences de température en fonction de la masse et de la teneur en eau de l'échantillon.

Les mesures montrent que la teneur en eau liquide varie entre 0,15 et 1 % (l'erreur absolue sur la teneur est de 0,1 %). Bien que l'erreur relative soit assez forte, il est tout de même incontestable qu'il existe une périodicité, les maximums étant distants de 3 à 4 m comme le montre la figure. Cette variation semble devoir correspondre aux couches annuelles. Lliboutry et Vivet (1) ont en effet déterminé par des mesures de débit qu'il tombait dans le massif du Mont Blanc à cette altitude l'équivalent de 2,70 m d'eau, soit 3,20 m de glace.

Le principe de cette méthode acquis, nous comptons par la suite :

1° remonter plus loin dans le passé par des carottages plus profonds;

2° voir ce que devient la teneur en eau liquide dans la partie basse du glacier, en dessous des quelques mètres superficiels où la glace est perméable.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) L. LLIBOUTRY et R. VIVET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2274.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude sur la formation et la localisation de la gomme chez le* Centaurea Scabiosa *L.* (*Composées*). Note (*) de M. **Chryssanthos Phouphas**, présentée par M. René Souèges.

De nombreuses espèces des genres *Acacia* et *Astragalus*, la plupart des Prunoïdées et un certain nombre d'espèces des familles, Ampélidacées, Méliacées, Rutacées, etc. sont riches en gomme ([3]).

Nous avons également noté la présence d'une gomme dans la racine du *Centaurea Scabiosa* L. (Composées) et nous avons entrepris d'étudier la marche de la gommose chez cette plante.

Celle-ci est vivace, sa racine principale est allongée, robuste et subsiste pendant de nombreuses années.

Sur une coupe transversale d'une racine âgée, on observe une couche subéreuse exodermique, peu épaisse, au-dessous un parenchyme cortical irrégulier qui renferme des canaux sécréteurs et un cylindre central dans lequel se trouvent la zone libérienne et la zone ligneuse.

La zone libérienne est formée de faisceaux coniques qui sont séparés les uns des autres par de larges rayons médullaires; ces faisceaux sont constitués par du liber primaire, en leur partie extérieure, par du liber secondaire en leur partie interne et de petites cellules disposées en file régulière. Le liber se sépare du bois par la zone génératrice. La zone ligneuse se constitue de longs faisceaux coniques dans lesquels on observe du parenchyme ligneux, de larges vaisseaux rayés et des fibres ligneuses. Ces faisceaux ligneux sont séparés les uns des autres par de larges rayons médullaires. Le bois primaire centripète, au cours du vieillissement de la racine, occupe la moelle par lignification progressive allant de la périphérie vers le centre.

Les cellules de la racine ne contiennent ni amidon, ni cristaux. Si l'on examine des coupes faites sur des fragments conservés dans l'alcool, on constate la présence de sphérocristaux d'inuline.

Après la description anatomique de la racine, nous avons étudié la marche de la gommose, la formation et la localisation de la gomme, en utilisant, sur des coupes successives de la racine, la méthode de localisation microchimique d'après Mangin :

1° immersion dans l'alcool; 2° traitement par une solution de rouge de ruthénium; 3° lavage à l'alcool; 4° montage au baume du Canada.

Chez le *Centaurea Scabiosa*, la gomme se trouve dans des lacunes résultant de la gommose progressive des éléments constituant les faisceaux libériens et la moelle. Les premiers sont disposés en un ou plusieurs cercles concentriques. Les seconds se forment dans la partie centrale de la racine. Le plus souvent il se constitue une cavité unique au centre de la racine. Les lacunes à gomme, de formation récente, apparaissent au microscope,

dans une coupe transversale, plus transparentes que les tissus environnants. Le bois et les rayons médullaires ne se gommifient pas.

La gomme s'est manifestée d'abord de la manière suivante : les cellules dè la moelle, qui présentent au début des membranes minces, acquièrent des membranes épaisses stratifiées, puis la stratification disparaît et la membrane se montre gélifiée. Dans ces cellules on observe donc une liquéfaction de la paroi par production d'étroites lacunes disposées parallèlement à cette paroi. Puis d'autres cellules médullaires, dont la membrane se gonfle, s'isolent les unes des autres et deviennent le siège de la même modification. Par destruction de ces éléments, on voit la lacune augmenter de volume. Cette augmentation se fait progressivement en direction centrifuge. La gomme ne s'écoule pas au dehors, mais d'une coupe transversale de la racine la gomme s'échappe sous l'aspect de gouttelettes incolores qui durcissent rapidement à l'air.

L. Lutz (1) a observé dans les rhizomes de *Canna* que, au voisinage de poches à gomme du parenchyme, l'amidon diminue beaucoup en quantité et manque aux abords immédiats des cavités gommifères. Il semblerait, d'après lui, que la gomme provient d'une modification de l'amidon. De plus, Morren (2) avait admis que la gomme qui remplit les canaux sécréteurs des *Cycas* provient d'une transformation de la fécule contenue dans ces plantes, en grande quantité. De même, Prillieux (4), qui a étudié la formation de la gomme des arbres fruitiers, a supposé qu'il existe une relation entre la gomme et l'amidon. Une telle relation dans le cas présent n'est pas admissible parce que la racine de la plante, que nous avons examinée, ne contient pas de l'amidon, mais de l'inuline. Il s'agit donc là d'une destruction et d'une modification chimique des parois de groupes cellulaires.

(*) Séance du 25 novembre 1963.
(1) L. LUTZ, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 44, 1897, p. XLVIII.
(2) CH. MORREN, *Bull. Acad. Roy. Sc. Bruxelles*, 1re série, 6, 1839.
(3) CHR. PHOUPHAS, *C. R. Acad. Athènes*, 36, 1961, p. 176.
(4) ED. PRILLIEUX, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 6e série, 1, 1875.

(Laboratoire de Botanique de l'Université d'Athènes.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur la différence de nature de deux photoréactions contrôlant la germination des akènes de* Lactuca sativa *var.* « *Reine de Mai* ». Note de M. **Paul Rollin**, présentée par M. Raoul Combes.

Un éclairement de forte énergie de lumière rouge sombre ou bleue détermine la dormance des akènes de Laitue var. « Reine de Mai ». La germination de ces akènes est due à l'intervention du phytochrome. Il apparaît que la dormance et la germination sont contrôlées par deux photoréactions différentes.

Les recherches concernant l'influence de la lumière sur la germination [(5), (8), (9), (10)] démontrent l'existence de deux photoréactions :

1° L'une d'elles nécessite une énergie d'environ 10^{-2} J/cm². Son mécanisme est le suivant : une exposition des semences à la lumière rouge clair (660 mμ) induit la germination qui ne se produit normalement pas à l'obscurité; par contre, le fait d'exposer successivement les semences à la lumière rouge clair, puis à la lumière rouge sombre (730 mμ) les maintient dormantes. La germination est alors induite par un nouvel éclairement de lumière rouge clair. Cette suite d'induction et d'inhibition peut être renouvelée plusieurs fois : l'effet produit dépend de la nature du dernier éclairement (1).

Ces résultats s'expliquent par la présence dans les semences d'un photorécepteur, le phytochrome, qui peut se trouver sous deux formes : l'une, inactive, absorbe la lumière rouge clair (P_{rc}); l'autre, active, absorbe la lumière rouge sombre (P_{rs}) [(1), (2), (9)]. Sous l'influence des radiations de longueurs d'onde égales à 660 et 730 mμ, il se produit une transformation d'une forme dans l'autre suivant le schéma

$$P_{rc} \underset{730\,m\mu}{\overset{660\,m\mu}{\rightleftarrows}} P_{rs}.$$

2° L'autre réaction est dite « à haute énergie », car elle nécessite plus de 1 J/cm². La germination d'assez nombreuses semences [(4), (5), (8), (9), (10)] est inhibée par un éclairement d'énergie élevée. Les lumières rouge sombre et bleue sont responsables de cet effet.

Les interprétations de cette photoréaction diffèrent suivant les auteurs. Selon Hendricks (4) et Butler (3), le phytochrome est responsable de la réaction « à haute énergie »; par contre, Mohr (6) et Rollin (9) pensent que les deux réactions sont de nature totalement différente.

L'étude de la germination des akènes de *Lactuca sativa* var. « Reine de Mai » entre dans le cadre d'une analyse des conditions d'action des deux photorécepteurs.

Une première série d'expériences est entreprise pour préciser les caractéristiques de l'action de la lumière. La germination de ces akènes ne

semble pas photosensible : toutes les semences germent si elles sont placées à l'obscurité ou si elles sont exposées à un éclairement continu de lumière blanche. Toutefois, un éclairement de lumière rouge sombre d'une énergie totale de 4,5 J/cm² inhibe la germination. Ces akènes, devenus dormants, germent après exposition à un éclairement de lumière rouge clair d'une énergie de $2,3.10^{-2}$ J/cm². Cependant, la germination ne se produit pas si les semences sont soumises à un éclairement de lumière rouge sombre, d'énergie égale à 5.10^{-2} J/cm², immédiatement après l'exposition à la lumière rouge clair. Les résultats, exposés dans le tableau suivant, montrent que l'induction et l'inhibition de la germination dépendent de la nature du dernier éclairement donné.

Influence d'expositions aux lumières rouge clair (rc) *et rouge sombre* (rs) *sur la germination des akènes de* Lactuca sativa *var.* « *Reine de Mai* ».

Nombre d'expositions		Nature du dernier éclairement.	Pourcentage de germination.
rc.	rs.		
1	0	rc	95
1	1	rs	3
2	1	rc	96
2	2	rs	4

Ces résultats s'expliquent par l'intervention du phytochrome : une exposition à la lumière rouge clair transforme le phytochrome en sa forme active, ce qui induit la germination; à la suite d'une exposition à la lumière rouge sombre le phytochrome reprend sa forme inactive et les semences restent dormantes.

Le problème est donc de savoir si l'éclairement de forte énergie de lumière rouge sombre détermine la dormance par l'intermédiaire du phytochrome ou d'un autre photorécepteur.

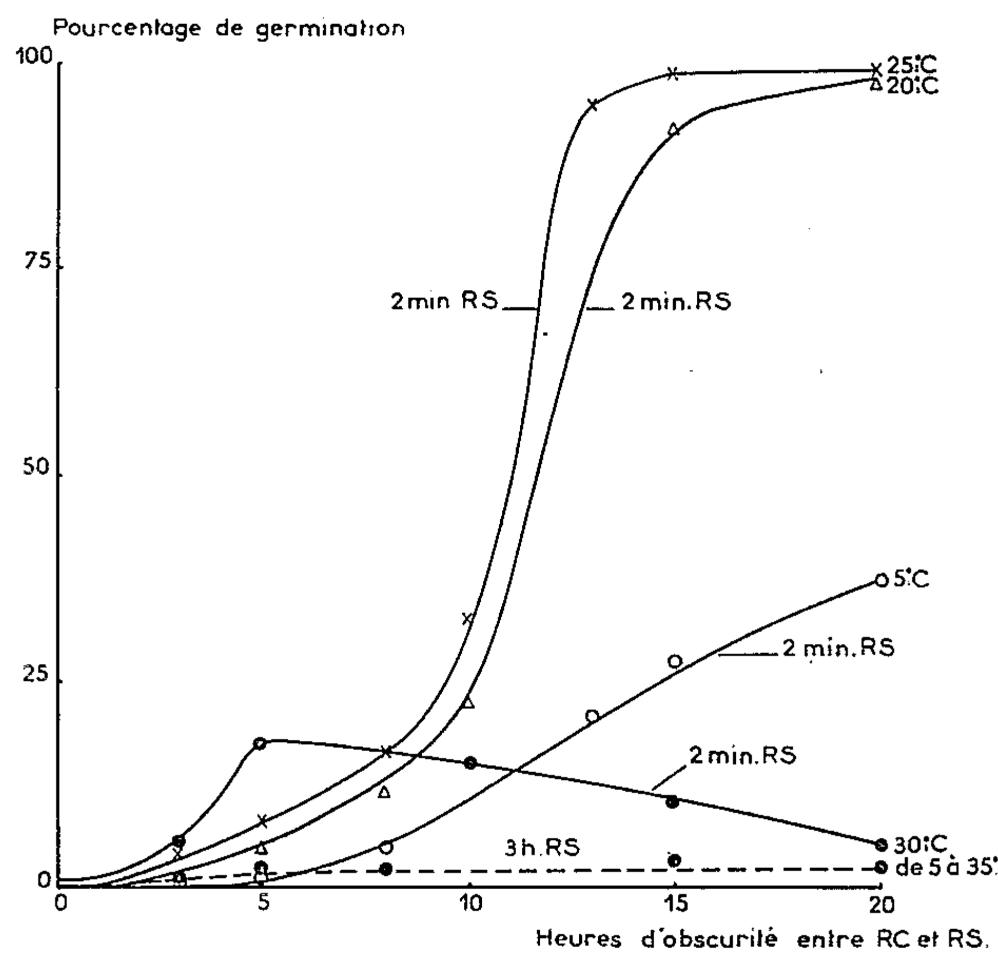
Une seconde série d'expériences est réalisée dans le but de comparer l'action des éclairements de fortes et de faibles énergies de lumière rouge sombre.

Il est maintenant bien connu que des éclairements de faibles énergies de lumière rouge sombre annihilent l'influence de la lumière rouge clair uniquement dans le cas où les deux éclairements se suivent immédiatement [1]. Si une période d'obscurité est intercalée entre les deux éclairements, l'effet de la lumière rouge sombre diminue en fonction de la durée de la période obscure et de la température [9]. En effet, sous l'influence de la lumière rouge clair, il se forme du phytochrome actif (P_{rs}) qui catalyse une réaction biochimique capitale pour la germination; une fois la réaction terminée, la transformation du phytochrome dans sa forme inactive n'est plus une cause d'inhibition de la germination.

Les akènes dormants de Laitue, après une brève exposition à la lumière rouge clair, sont placés à l'obscurité pendant des durées de 3 à 20 h et

à des températures déterminées (5, 20, 25 et 30°C) et, enfin, soumis à un éclairement de lumière rouge sombre de faible énergie ou de forte énergie.

Le graphique résume les résultats obtenus : les éclairements de faible énergie de lumière rouge sombre perdent assez rapidement le pouvoir d'annihiler l'influence de la lumière rouge clair si une période d'obscurité est intercalée entre les expositions aux lumières rouge clair et rouge sombre. Le faible pourcentage de germination obtenu à 30°C est dû au fait, qu'à l'obscurité, le phytochrome peut repasser sous sa forme inactive, cette réaction étant accélérée par une élévation de la température ([2]). Par



Influence de la durée d'une période obscure intercalée entre les expositions aux lumières rouge clair et rouge sombre, ce dernier éclairement étant de faible durée (2 mn) ou de longue durée (3 h). Pendant la période d'obscurité, les akènes sont placés à différentes températures.

contre, les éclairements de forte énergie de lumière rouge sombre inhibent toujours la germination même quand l'intervention du phytochrome est terminée. Ainsi, 20 h après l'exposition à la lumière rouge clair, c'est-à-dire environ 2 h avant la percée du péricarpe par la radicule, les akènes peuvent encore être rendus dormants par un éclairement de haute énergie de lumière rouge sombre.

Il apparaît donc que la lumière rouge sombre a des effets différents suivant la valeur énergétique de l'éclairement. Un éclairement de faible énergie supprime l'induction de la germination en transformant le phytochrome en sa forme inactive. Un éclairement de forte énergie de lumière rouge sombre inhibe la germination sans que le phytochrome intervienne. Mohr et Appuhn [([7]), ([8])] ont obtenu des résultats identiques avec les semences de Laitue var. « Grand-Rapids ».

De plus, un éclairement de forte énergie (2 J/cm²) de lumière bleue (440 mμ) agit comme la lumière rouge sombre. Ces observations rejoignent celles que nous avons faites [9] sur la germination d'autres semences : il existe deux photoréactions, l'une faisant intervenir les lumières rouge clair et rouge sombre et l'autre, les lumières bleue et rouge sombre. Ces deux photoréactions peuvent avoir des effets synergiques (*Phacelia tanacetifolia*) ou antagonistes (*Bidens radiata* et *Lactuca sativa* var. « Reine de Mai »).

L'hypothèse de Hendricks [4] selon laquelle le phytochrome est responsable de la réaction « à haute énergie » par une excitation simultanée par la lumière de ses deux formes (P_{rc}) et (P_{rs}) ne semble pas valable ici : en effet, la lumière bleue a une très grande influence sur la germination alors que le coefficient d'absorption du phytochrome à 440 mμ est très faible.

Pour Butler [3], les éclairements de forte énergie de lumière rouge sombre font intervenir le phytochrome parce que la forme inactive (P_{rc}) absorbe un peu la lumière rouge sombre; le rapport des efficacités quantiques $\varphi_{660}/\varphi_{730}$ étant de 4, il y aurait à chaque instant dans les tissus une petite quantité de phytochrome actif. Le fait que des éclairements de faible et de forte énergie aient des effets opposés sur la germination des semences de Laitue var. « Reine de Mai » ne s'explique pas par cette hypothèse.

Il faut donc conclure comme Mohr, qu'il existe deux photoréactions de nature différente.

(1) H. A. Borthwick, S. B. Hendricks, E. H. Toole et V. K. Toole, *Bot. Gaz.*, 115, 1954, p. 205-225.

(2) H. A. Borthwick et S. B. Hendricks, *Science*, 132, 1960, p. 1223-1228.

(3) W. L. Butler, H. C. Lane et H. W. Siegelman, *Plant Physiol.*, 38, 1963, p. 514-519.

(4) S. B. Hendricks, E. H. Toole, V. K. Toole et H. A. Hendricks, *Bot. Gaz.*, 121, 1959, p. 1-9.

(5) A. Kadman-Zahavi, *Bull. Res. Counc. Israël*, 9, 1960, p. 1-20.

(6) H. Mohr, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 13, 1962, p. 465-488.

(7) H. Mohr, *Naturwiss.*, 1, 1963, p. 1-9.

(8) H. Mohr et U. Appuhn, *Planta*, 60, 1963, p. 274-288.

(9) P. Rollin, *Influence de la lumière et de la température sur la germination* (*Thèse*, Paris, 1963).

(10) A. Soriano, *Rev. Invest. Agr.*, 4, 1953, p. 315-340.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de l'action de la lumière sur la germination des graines de Tomate* (Lycopersicum esculentum *Miller*) *variété Marmande*. Note (*) de Mme **Odile Dupoux Mondain-Monval**, présentée par M. Raoul Combes.

La germination des graines de Tomate « Marmande », apparemment peu photosensible, est néanmoins contrôlée par des processus de photosensibilité positive dans lesquels le système du phytochrome semble intervenir. Le taux de germination est très différent si les graines sont soumises dès le début de leur imbibition à l'obscurité, à la lumière rouge clair, ou à la lumière rouge sombre.

La germination de nombreuses graines est contrôlée par la lumière, particulièrement par la lumière rouge clair (600-700 mμ) et la lumière rouge sombre (700-800 mμ). La photosensibilité des graines est dite positive ou négative suivant que la lumière rouge clair stimule ou inhibe la germination. Dans le cas de semences à photosensibilité positive, comme l'akène de Laitue variété « Grand' Rapids », qui a fait l'objet de nombreux travaux [(1), (2), (3)], la lumière rouge sombre détruit l'action favorable de la lumière rouge clair, qui, à son tour, peut annuler l'inhibition due à la lumière rouge sombre. C'est une chromoprotéine appelée « phytochrome » qui contrôle ce processus réversible. C'est un pigment qui peut prendre deux formes : l'une capable d'absorber les radiations rouge clair, l'autre, les radiations rouge sombre. Sous l'influence de la lumière rouge clair, le pigment prend la forme absorbant le rouge sombre, et inversement.

Le critère de photosensibilité des graines ne peut plus être fondé sur l'effet de la lumière blanche. La composition spectrale de cette lumière est trop variable suivant la source dont elle provient. Certaines qualités de lumière blanche peuvent être inactives sur la germination de graines pourtant photosensibles. Ceci a été en effet observé sur les graines de Tomate variété « Marmande ». Ces graines germent aussi bien à l'obscurité qu'à la lumière blanche émise par des lampes à luminescence (tubes « Power Groove » F 48-17/CW-107 W) en éclairement continu. Dans ces conditions, le taux de germination varie, suivant les lots, entre 60 et 80 %; les graines germées à 27°C étant dénombrées cinq jours après le début de l'imbibition, délai après lequel aucune plantule nouvelle ne germe plus.

Par contre, à la lumière émise par des lampes incandescentes (Micatub 968-A 5-45 W), le taux de germination évalué dans les mêmes conditions que précédemment, est fortement diminué, il varie entre 30 et 40 %. C'est sans doute une observation de ce genre qui, comme le rapportent Mayer et Poljakoff (4) a pu faire figurer la Tomate dans la catégorie des « graines inhibées par la lumière ».

Or, une différence importante entre les émissions lumineuses des deux types de lampes utilisées réside dans leurs teneurs respectives en rayon-

nements de longueurs d'ondes supérieures à 700 mμ. L'énergie émise entre 700 et 750 mμ est de l'ordre de 1 % de l'énergie émise dans le visible par la lampe à luminescence utilisée, et cette proportion est de l'ordre de 25 % environ dans le cas de la lampe à incandescence.

Il est vraisemblable que les écarts observés entre les taux de germination des graines exposées à l'une et à l'autre source sont imputables à cette différence dans la répartition de l'énergie, au niveau du rouge clair et du rouge sombre. En effet, les graines de Tomate ont montré une photosensibilité très nette dans ces deux régions du spectre : La sensibilité des graines à toute l'étendue du spectre visible, zone par zone, a été étudiée. Cet examen a été réalisé en interposant entre diverses sources lumineuses et les graines en expérience, des écrans de deux types : soit des filtres interférentiels Seavom ou Balzers, soit des filtres de gélatine Wratten-Kodak. L'ensemble des séries utilisées découpe le spectre en onze bandes d'environ 60 mμ de large, entre 450 et 730 mμ. L'éclairement transmis dans chaque bande est de l'ordre de 500 ergs/cm²/s, en moyenne.

Établi dans ces conditions, le spectre d'action présente trois zones nettement définies :

a. une *zone neutre*, s'étendant de 450 à 540 mμ. Éclairées dans ces longueurs d'ondes, en illumination continue à des énergies variant entre 50 et 1000 ergs/cm²/s, les graines présentent le même pourcentage de germination qu'à l'obscurité, soit de 60 à 80 %, suivant le lot de graines.

b. une *zone de stimulation*, allant de 600 à 680 mμ avec un maximum d'efficacité à 655 mμ, c'est-à-dire à l'endroit du pic d'absorption de la forme du phytochrome absorbant le rouge clair. Les graines de Tomate, humidifiées et exposées continuellement, à 27°C, à cet éclairement, à une énergie de 50 ergs/cm²/s, présentent après cinq jours un taux de germination voisin de 100 %, toujours plus fort que les graines laissées à l'obscurité ou éclairées par des longueurs d'ondes comprises dans la « zone neutre ».

c. une *zone d'inhibition*, comprise entre 700 et 800 mμ avec un maximum d'efficacité à 730 mμ, c'est-à-dire à la longueur d'ondes de la forme du phytochrome absorbant le rouge sombre. Soumises à un éclairement continu, à une énergie de 500 ergs/cm²/s, les graines de Tomate ne germent pas du tout, et restent incapables de germer, même après un long séjour à l'obscurité.

Si, au lieu de l'obscurité, c'est de la lumière rouge clair qui leur est appliquée (45 mn d'exposition, à une énergie de 60 ergs/cm²/s) le taux de germination est celui des graines demeurées constamment à l'obscurité. L'effet de la lumière rouge sombre est donc complètement effacé par l'application consécutive de lumière rouge clair. Et, de façon inverse, la lumière rouge sombre semble pouvoir détruire l'effet stimulant de la lumière rouge clair.

Enfin, les variations de température semblent n'avoir aucun effet sur ces caractéristiques, au moins entre 10 et 27°C.

En conséquence, il apparaît qu'il existe une photosensibilité de type positif dans la graine de la Tomate « Marmande ». Et, il semble qu'elle présente les caractères d'une photosensibilité dépendant du phytochrome. Ceci concorde avec les observations de E. H. Toole (1959, 1961) rapportées par B. Nyman ([5]) qui mentionne *Lycopersicum esculentum* Miller dans une liste de onze graines à germination contrôlée par le mécanisme réversible « rouge clair-rouge sombre ».

De plus, les résultats de ces premières observations semblent désigner la graine de Tomate « Marmande » comme un matériel intéressant pour l'étude des modalités d'action du rouge sombre. Ceci est suggéré par des analogies entre ces premiers résultats et les travaux de plusieurs auteurs, en particulier Hendricks ([6]) et Mohr ([7]).

Hendricks rapportant ses travaux sur la Laitue variété « Great Lakes », et Mohr sur un lot particulier de Laitue variété « Grand' Rapids », montrent clairement que la lumière rouge sombre peut intervenir dans le contrôle de la germination de deux manières : appliquée avec de faibles énergies, de l'ordre de 0,01 J, elle intervient au niveau du phytochrome. Appliquée seule dans ces conditions, elle n'a pas d'action propre, distincte de celle de l'obscurité, mais peut renverser l'action stimulante de la lumière rouge clair.

Appliquée à des niveaux d'énergie supérieurs, de l'ordre de 0,1 J, c'est-à-dire pratiquement en éclairement prolongé, la lumière rouge sombre est capable d'inhiber totalement la germination.

Or, dans le cas de la graine de Tomate « Marmande », c'est dans ces hauts niveaux d'énergie que la lumière rouge sombre a été utilisée. Il n'est donc pas impossible que la photosensibilité de cette graine se trouve, comme celle des akènes de Laitue « Great-Lakes » et « Grand'Rapids », contrôlée par un système complexe faisant intervenir la lumière rouge sombre à deux niveaux d'énergie.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

([1]) M. EVENARI et G. STEIN, *Experentia*, 9, n° 3, 1953, p. 94.

([2]) H. A. BORTHWICK, S. B. HENDRICKS, E. H. TOOLE et V. K. TOOLE, *Bot. Gaz.*, 115, n° 3, 1954, p. 205.

([3]) E. H. TOOLE, *Photoperiodism and related phenomena in plants and animals*, Amer. Assoc. Adv. Sc., Washington, 1959, p. 89.

([4]) A. M. MAYER et A. POLJAKOFF-MAYBER, *The germination of seeds*, Pergamon Press, p. 195.

([5]) B. NYMAN, *Studies on the germination in seeds of Scots Pine* (*Pinus silvestris*) (*Studia forestalia suecica*, n° 2, 1963).

([6]) S. B. HENDRICKS, E. H. TOOLE, V. K. TOOLE et H. A. BORTHWICK, *Bot. Gaz.*, 121, n° 1, septembre 1959.

([7]) H. MOHR et U. APPUHN, *Planta*, 60, 1963, p. 274.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Sorbonne,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5ᵉ.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action des rayons X sur la respiration de plantules de Sarrasin* (Fagopyrum esculentum *M.*) *provenant de graines imbibées d'eau contenant ou non du bore.* Note (*) de M. **Régis Mache**, présentée par M. Raoul Combes.

Des graines de Sarrasin sont irradiées après trempage durant 15 h en présence ou non de bore à 10^{-3} M/l. Dans les deux cas on note un accroissement respiratoire temporaire pour une dose de rayons X différente suivant le cas. Le bore serait responsable d'états physiologiques différents auxquels correspondraient des doses de rayons X stimulant la respiration.

Des recherches sur les effets des radiations ionisantes sur un végétal carencé ou non en un élément mineur ont été faites notamment par Skok ([1]) qui a montré que le Tournesol (*Helianthus annuus*) réagissait différemment aux rayons X suivant que cette plante était ou non carencée en bore.

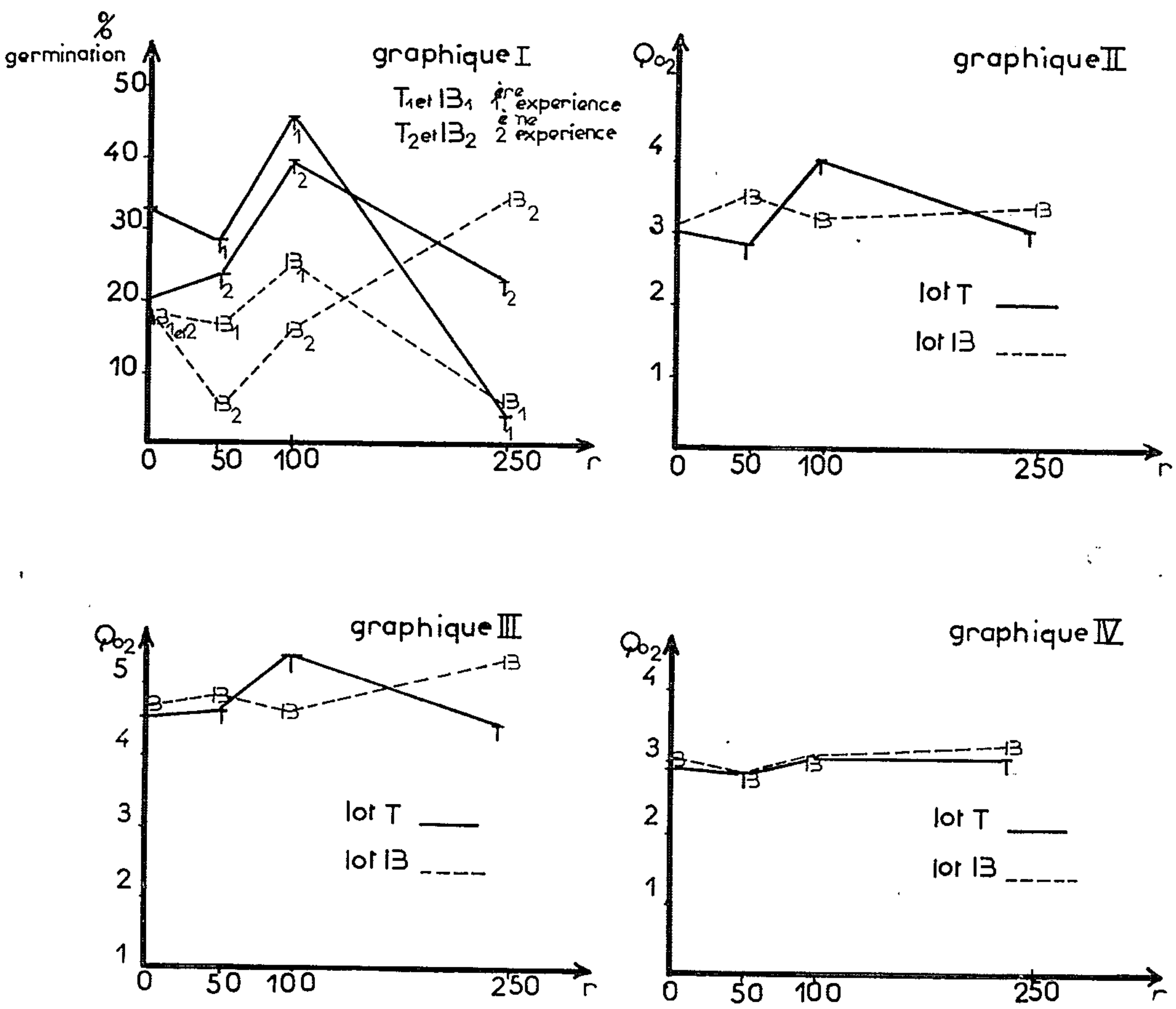
J'ai étudié l'action de faibles doses de rayons X sur le métabolisme respiratoire de plantules et de jeunes plantes provenant de graines effectuant leur germination en présence de bore ou non. La technique opératoire utilisée est la suivante : des graines de Sarrasin var. la Harpe, sont mises à tremper durant 15 h dans des solutions de bore incorporé sous forme d'acide borique, à 10^{-3} M/l (lot B) ou dans de l'eau distillée et déminéralisée (lot T). Les graines sont ensuite retirées de leur solution et exposées, en traitement continu, à une irradiation de 50, 100 et 250 r à 20 cm de distance du foyer linéaire d'un tube à rayons X fonctionnant sous une tension de 90 kV avec une intensité de 1,5 mA. Le faisceau utile de rayons X sort d'un hublot obturé par un cône de matière plastique muni d'un filtre de 0,5 mm d'aluminium absorbant les radiations de grande longueur d'onde.

Après irradiation les graines des lots B et T et des semences de ces mêmes lots non irradiées, sont mises à germer. Les graines sont disposées sur du papier filtre humecté convenablement par une solution de bore à 10^{-4} M/l. La température de l'étuve obscure à germination est de 22°C, l'humidité de 90 %. Après 4 jours, la germination se poursuit dans les mêmes conditions, à la lumière.

Vingt-quatre heures après le début de la germination, j'évalue le pourcentage de graines germées, dans tous les cas.

Au terme du 4e jour de croissance, alors que les cotylédons sont encore enfermés dans leur enveloppe, des plantules sont prélevées. Un deuxième prélèvement est effectué au terme du 10e jour de développement. A cette date les plantules non utilisées sont repiquées en serre dans des bacs de polyéthylène contenant une solution d'Hoagland et Arnon renfermant des oligoéléments ([2]). Dès que les plantules atteignent le stade 3 feuilles, les échantillons sont récoltés.

Des mesures d'intensité respiratoire sont effectuées avec un appareil de Warburg. Pour les deux premiers prélèvements, chaque fiole contient dans 2 ml d'eau distillée 12 cotylédons et l'apex des 6 plantules correspondantes. Sur les échantillons de la dernière récolte je mesure l'intensité respiratoire de la deuxième feuille. Chaque fiole contient alors 12 rondelles prélevées sur deux feuilles provenant de deux plantes. Les expériences sont répétées plusieurs fois à des époques différentes.



Graphique I. — Pourcentage de germination des lots T et B, 24 h après l'irradiation.

Graphique II. — Intensité respiratoire des cotylédons récoltés après 4 jours de croissance à l'obscurité.

Graphique III. — Intensité respiratoire des cotylédons récoltés après 10 jours de croissance.

Graphique IV. — Intensité respiratoire de la deuxième feuille des plantes au stade 3 feuilles.

Les résultats sont traduits par des graphiques. Le premier donne le pourcentage de germination, après 24 h, de graines provenant de deux expériences conduites à un mois d'intervalle. Les graphiques II, III, et IV reportent les mesures d'intensité respiratoire. En ordonnée

le Q_{O_2} (μl/mg/h) et en abscisse les doses d'exposition aux rayons X. Les valeurs portées sur les graphiques représentent les moyennes de deux ou trois mesures.

De la lecture de ces graphiques il ressort qu'il y a une réaction différente à l'irradiation des graines trempées dans l'eau (T) et des graines trempées dans une solution de bore (B). Cette différence se manifeste dès la germination (graphique I). On constate que, sous l'effet d'une irradiation de 100 r on a une augmentation du pourcentage de graines germées au bout de 24 h dans le lot T par rapport au lot B. Ce phénomène s'atténue par la suite, les diverses catégories de plantules n'accusant plus de différences morphologiques. Les mesures des intensités respiratoires des cotylédons après 4 jours (graphique II) et 10 jours (graphique III) de croissance de la plantule mettent en évidence une différence dans l'activité respiratoire dans tous les cas. Les cotylédons issus du lot B, aux doses 0, 50, 250 r respirent davantage que ceux provenant du lot T. Par contre, les valeurs du Q_{O_2} du lot T à 100 r sont supérieures à celles du lot B. Cette dose de rayons X stimule la respiration comme elle avait stimulé la germination.

Il ressort, en outre, de cette étude que l'influence du bore durant 15 h, confère aux graines un stade physiologique pour lequel 50 r stimulent légèrement la respiration. Les graines du lot T se trouvent dans un état différent : il faut 100 r pour accroître la respiration.

Le graphique IV met en évidence que pour la plante adulte aucune influence de l'irradiation de la graine n'est plus visible sur les phénomènes respiratoires. L'action de l'irradiation est donc temporaire.

Dans nos conditions expérimentales, deux faits se dégagent de ce travail :

— les doses utilisées de rayons X n'ont, dans les cas étudiés, une influence sur la respiration qu'au début de la croissance du sarrasin;

— une stimulation de la respiration est produite par une dose définie de rayons X pour un état physiologique donné au moment de l'irradiation. Le bore paraît être un facteur modifiant l'état physiologique de la plante étudiée.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) J. Skok, *Plant Physiology*, 32, n° 6, 1957, p. 648-658.

(2) R. Mache, *Comptes rendus*, 256, 1962, p. 1583.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, École Nationale Supérieure Agronomique, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le rôle du calcium dans la croissance normale et pathologique.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Labrique**, transmise par M. Pierre Martens.

Le calcium exerce une action stabilisante sur les mécanismes biologiques; mais, fixé dans les membranes semi-perméables, il pourrait stimuler la croissance en favorisant le fonctionnement en osmomètre des cellules. L'appréciation correcte du rôle des cations bivalents est nécessaire pour comprendre la biogenèse, la croissance normale et la formation des tumeurs.

Les processus qui contrôlent la duplication des acides nucléiques, la synthèse des protéines et la formation des parois cellulaires sont encore mal connus. Chez les végétaux supérieurs, en particulier, l'action des substances de croissance reste à expliquer dans sa complexité; la même hormone peut, selon la concentration utilisée et l'organe traité, stimuler la croissance, inhiber celle-ci, ou provoquer des divisions mitotiques ordonnées ou anarchiques. Il est possible que la difficulté d'interpréter l'action de ces substances soit en partie le résultat de l'appréciation incorrecte d'un élément fondamental. Cet élément pourrait être le calcium; ceci a déjà été suggéré dans le cadre de l'explication de l'action auxinique, mais nous voudrions ici aborder le problème d'un point de vue plus général.

Notre attention a été attirée sur le calcium à la suite de mesures électriques réalisées sur le poil urticant d'ortie [1]. Le poil urticant est entouré d'une mince cuticule d'environ 0,25 μ d'épaisseur; lorsqu'elle est intacte, cette membrane est imperméable aux ions. Par contre, s'il s'y trouve un pore ou une fissure, un passage d'ions peut avoir lieu; cependant, nous avons constaté que l'ion calcium non seulement passait difficilement à travers les petites ouvertures, mais pouvait aussi ralentir le passage d'autres ions; nous avons écrit que l'ion calcium jouait alors un rôle de « bouche-trou ».

Les poils absorbants radiculaires sont également protégés par une mince cuticule [2], présentant de nombreux petits pores; nous avons pu observer par des mesures électriques que cette membrane passive constituait un obstacle au passage des ions, surtout des ions calcium. Ce qui rejoint d'ailleurs une observation de R et E. L. Chambers [3] qui ont observé que les poils absorbants de *Limnobium* ne semblaient pas être affectés par l'immersion dans une solution de chlorure de calcium de concentration 0,15 M, alors qu'une injection du même sel en concentration 0,005 M suffisait à provoquer la solidification instantanée du cytoplasme à l'endroit de l'injection; une observation semblable a été faite par ces auteurs sur une amibe.

L'influence de l'ion calcium sur la croissance des organes végétaux pose un problème : mis au contact de sections d'organes aériens, cet ion

inhibe leur croissance, mais il peut augmenter celle de la racine et des poils absorbants radiculaires. En cas de carence en calcium, les racines restent courtes, les poils absorbants et les racines latérales manquent en général; il se forme cependant des racines latérales sur des parties de racines maintenues dans l'air, mais dont la pointe meurt dès qu'elle atteint la solution sans calcium (4).

Pour expliquer ces effets opposés du calcium, nous supposons que l'ion calcium stimule la croissance en tant que « bouche-trou » de la membrane semi-perméable des cellules ou organes, diminuant ainsi l'exosmose des ions et favorisant le fonctionnement en osmomètre des cellules ou organes. Par contre, par la possibilité qu'il a de lier deux groupes négatifs, phosphates et carboxyles en particulier, le calcium pourrait d'une part enchaîner les mécanismes de duplication des acides nucléiques et de la synthèse des protéines, et d'autre part stabiliser la structure des parois pecto-cellulosiques, exerçant ainsi une action inhibitrice sur la croissance.

Si la nécessité du calcium est admise en ce qui concerne tous les organismes supérieurs, il n'en est pas de même dans le cas des bactéries, des champignons inférieurs et de certaines algues unicellulaires; certaines Chlorelles peuvent se passer totalement de calcium (5). En rapprochant ceci de l'effet, signalé plus haut, de petites quantités d'ions calcium sur le cytoplasme, il est raisonnable d'émettre l'hypothèse que la matière vivante n'est pas apparue sous forme de macromolécules capables de duplication qui se seraient ensuite entourées d'une membrane, mais au contraire qu'à l'intérieur d'une membrane protectrice ont pu apparaître des processus d'autoduplication. Si la vie a pu apparaître à l'abri de l'ion calcium, par contre elle n'a progressé qu'en parvenant à l'utiliser. C'est notamment grâce à l'utilisation des propriétés stabilisantes du calcium que des groupes de cellules, puis des tissus et des organes ont pu se former.

Une étape particulièrement importante a été franchie dans l'évolution du règne animal par la formation du tissu osseux, où se concentre la quasi-totalité du calcium d'un animal supérieur. Dans le règne végétal, nous pensons que la formation de l'endoderme à cadre subérisé a ouvert des perspectives nouvelles d'évolution. Les subérines, ainsi que les sporopollénines, sont par leur structure chimique semblables aux cutines; nous avons pu constater, par des mesures de résistance électrique, que des parois subérisées (liège) empêchaient pratiquement le passage d'ions calcium. Dans une jeune racine, le cadre subérisé de l'endoderme a peut-être pour effet d'empêcher la pénétration massive d'ions calcium non chélatés par les parois dans le cylindre central de la racine; nous pensons que c'est notamment grâce à cette protection que des mitoses peuvent avoir lieu dans ce cylindre, ayant pour conséquence la formation de racines latérales ou de la structure secondaire.

Dans cette hypothèse, si l'endoderme à cadre subérisé a un rôle essentiel dans une jeune racine, un rhizome, ou une tige de plante aquatique, il

n'est pas indispensable dans une tige aérienne ou une feuille; chez les Angiospermes, la plupart des espèces en sont d'ailleurs dépourvues dans leurs organes aériens. La présence d'un endoderme à cadre subérisé dans un organe aérien pourrait être considérée comme un vestige de stades antérieurs de l'évolution, cette hypothèse a déjà été émise ([6]).

Certains chercheurs ont supposé que les substances de croissance agiraient, directement ou indirectement, sur le calcium des parois cellulaires. D'abord accueillie favorablement, cette hypothèse a été ensuite mise en doute; elle mérite cependant d'être réexaminée car, moyennant quelques modifications, elle pourrait rendre compte des faits de manière simple. A faible concentration, les auxines seraient la cause, directe ou indirecte, du détachement d'une des deux valences au moins du calcium fixé dans les parois pecto-cellulosiques. Aux concentrations plus fortes, en agissant peut-être sur le calcium fixé dans des pores, elles augmenteraient la perméabilité de la mince couche de subérine tapissant les parois de toutes les cellules de plantes supérieures et mise en évidence par F. M. Scott ([7]); ceci empêcherait le fonctionnement en osmomètre des cellules et ralentirait ainsi leur croissance; une différence d'épaisseur ou de composition de cette couche expliquerait peut-être les différences de sensibilité aux auxines selon les organes. Aux concentrations plus fortes encore, les auxines permettraient la libération des mécanismes de synthèse des macromolécules, déliant les acides nucléiques enchaînés par le calcium ou le magnésium, préparant ainsi de nouvelles mitoses.

Les Monocotylées, qui ont en général une plus grande teneur en calcium soluble ou actif que les Dicotylées, résistent beaucoup mieux à l'action des herbicides hormonaux; par ailleurs, *Agrobacterium tumefaciens* n'induit pas de tumeur chez les Monocotylées, alors qu'il en provoque chez beaucoup de Dicotylées. Nous pensons que la compréhension totale du rôle du calcium expliquerait ces différences et permettrait de mieux connaître l'action des herbicides sélectifs et le processus de l'induction tumorale.

On s'est déjà interrogé sur la signification de la faible teneur en calcium des tumeurs animales; ce fait a été rapproché du manque d'adhésivité des cellules métastasiques. Récemment, A. Elkeles ([8]) a mis en relation avec le départ du calcium des os l'incidence fortement accrue de la leucémie chez des patients avec ankylose vertébrale traités aux rayons X; cet auteur suggère que la relation existant entre le calcium et la radiosensibilité pourrait exister entre le calcium et les agents cancérigènes. Il semble intéressant de rapprocher ceci du fait suivant : le dioxyde de germanium, qui a des propriétés radioprotectrices, peut détruire sélectivement des tumeurs induites par *Agrobacterium tumefaciens* chez *Pelargonium zonale* ([9]); il n'a cependant amené qu'une amélioration passagère chez des cancéreux ([10]).

F. Bresciani et F. Auricchio ([11]) ont mis en évidence, sur des tumeurs provoquées par le 4-diméthylaminoazobenzène, une forte diminution de la

teneur du noyau en calcium et magnésium; ces auteurs suggèrent que cette substance cancérigène pourrait se fixer sur les groupes négatifs des macromolécules, empêchant ainsi la fixation des cations bivalents.

Il reste à apprendre si les macromolécules des cellules tumorales conservent une capacité diminuée de fixer des cations bivalents. Pour réenchaîner dans la cellule cancéreuse les mécanismes débridés, on pourrait peut-être libérer ou fixer des groupes négatifs sur les macromolécules et/ou relier ces groupes par des cations bi- ou polyvalents; ces cations devraient être combinés de manière à traverser facilement les membranes, la liaison étant suffisamment labile pour qu'ils soient libérés dans la cellule cancéreuse. Les recherches signalées plus haut, jointes aux récentes recherches sur les bandes de conduction électronique des acides nucléiques, permettent en tout cas une meilleure approche de la carcinogenèse, et l'espoir qu'elles suscitent semble cette fois mieux fondé.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) J.-P. LABRIQUE, *Mesures électriques sur le poil urticant d'*Urtica pilulifera *L.* (*Mémoire Acad. roy. Belg. cl. Sc.*, 33, n° 7, 1963).

(2) F. M. SCOTT, B. G. BYSTROM et E. BOWLER, *Science*, 140, 1963, p. 63.

(3) R. CHAMBERS et E. L. CHAMBERS, *Explorations into the nature of the living cell*, Harvard University Press, 1961.

(4) W. BAUMEISTER, *Handb. d. Pflanzenphysiol.*, 4, 1958, p. 482.

(5) B. H. KETCHUM, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 5, 1954, p. 55.

(6) G. BOND, *Trans. roy. Soc. Edinburgh*, 56, 1931, p. 695.

(7) F. M. SCOTT, *Botan. Gaz.*, 111, 1950, p. 378.

(8) A. ELKELES, *Nature*, 193, 1962, p. 1089.

(9) A. GOSSET, J. MAGROU et A. TCHAKIRIAN, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1097.

(10) A. TCHAKIRIAN, *Ann. Inst. Pasteur*, 68, 1942, p. 461.

(11) F. BRESCIANI et F. AURICCHIO, *Cancer Res.*, 22, 1962, p. 1284.

(Laboratoire de Cytogénétique et de Cytophysique, Institut Carnoy, Université de Louvain, Belgique.)

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques caractéristiques du liquide de la spathe de* Commelina forskalæi *Vahl.* Note (*) de M. **Jacques Miège**, Mlles **Marie-Noëlle Miège** et **Michelle Barbieri**, transmise par M. Émile Miège.

Le secrétat contenu dans les spathes de *C. forskalæi* placé à — 8° se sépare en un voile constitué principalement de glucides fortement polymérisés et en un liquide qui, après séchage, donne naissance à des cristaux en forme de fougères. Le secrétat a une action, semble-t-il, préœstrale sur rattes impubères ou castrées.

Après avoir recherché quelles étaient les modalités de la floraison et le rôle du liquide de la spathe de *C. forskalæi* sur la fécondation des fleurs qu'il baigne [(4) et (5)], nous indiquerons, dans cette nouvelle Note, quelques-unes des caractéristiques de ce liquide. Son étude se heurte à des difficultés nombreuses, qui tiennent surtout aux très faibles quantités de secrétat qu'il est possible de recueillir et aux incertitudes concernant la constance de sa composition.

Le liquide a été prélevé à la pipette et aussitôt versé dans un flacon placé dans la glace, de façon à éviter toute altération par la température et de possibles effets enzymatiques par les microorganismes. Au laboratoire, la conservation est faite à — 8 et — 10°. La congélation, toutefois, provoque la séparation de deux phases qui, après réchauffement à la température ambiante (23 à 25°), demeurent nettement distinctes. Un voile translucide se forme, qui se différencie par plusieurs caractères du liquide incolore qui l'entoure. Les proportions approchées des deux parties (les variations sont assez sensibles d'un prélèvement à l'autre) sont les suivantes :

	Liquide.		Voile.		Total.	
Volume (ml)	14,95	91,43 %	1,40	8,56 %	16,35	100 %
Poids (mg)	13,852	90,92 %	1,384	9,08 %	15,246	100 %
Densité	0,927		0,988		0,932	

Nous avons déterminé d'abord les caractéristiques du secrétat homogène, puis celles des deux phases obtenues par congélation.

Le secrétat homogène est un liquide filant de pH 5,4, incolore ou légèrement teinté de jaune, mucilagineux. Il ne renferme pas d'auxines, aucune réaction n'a été obtenue avec le réactif de Salkowski. D'autre part, les tests avoines entrepris suivant la méthode simplifiée proposée par Machlis et Torrey (3) n'ont pas permis de déceler biologiquement des auxines dans le secrétat.

La réaction de Fehling, très légèrement positive, permet de conclure à la présence d'oses réducteurs libres en faible quantité, notamment de pentaldoses.

La réaction de Molish est très nettement positive avec formation d'un très bel anneau, particulièrement intense après hydrolyse. Le secrétat contient donc, à côté de traces d'oses réducteurs, des glucides hautement polymérisés. Une dialyse a permis de confirmer ceci, révélant une très faible quantité de sucres dialysables. Un dosage colorimétrique des sucres totaux a donné comme teneur moyenne 550 μg/ml. Les valeurs oscillent

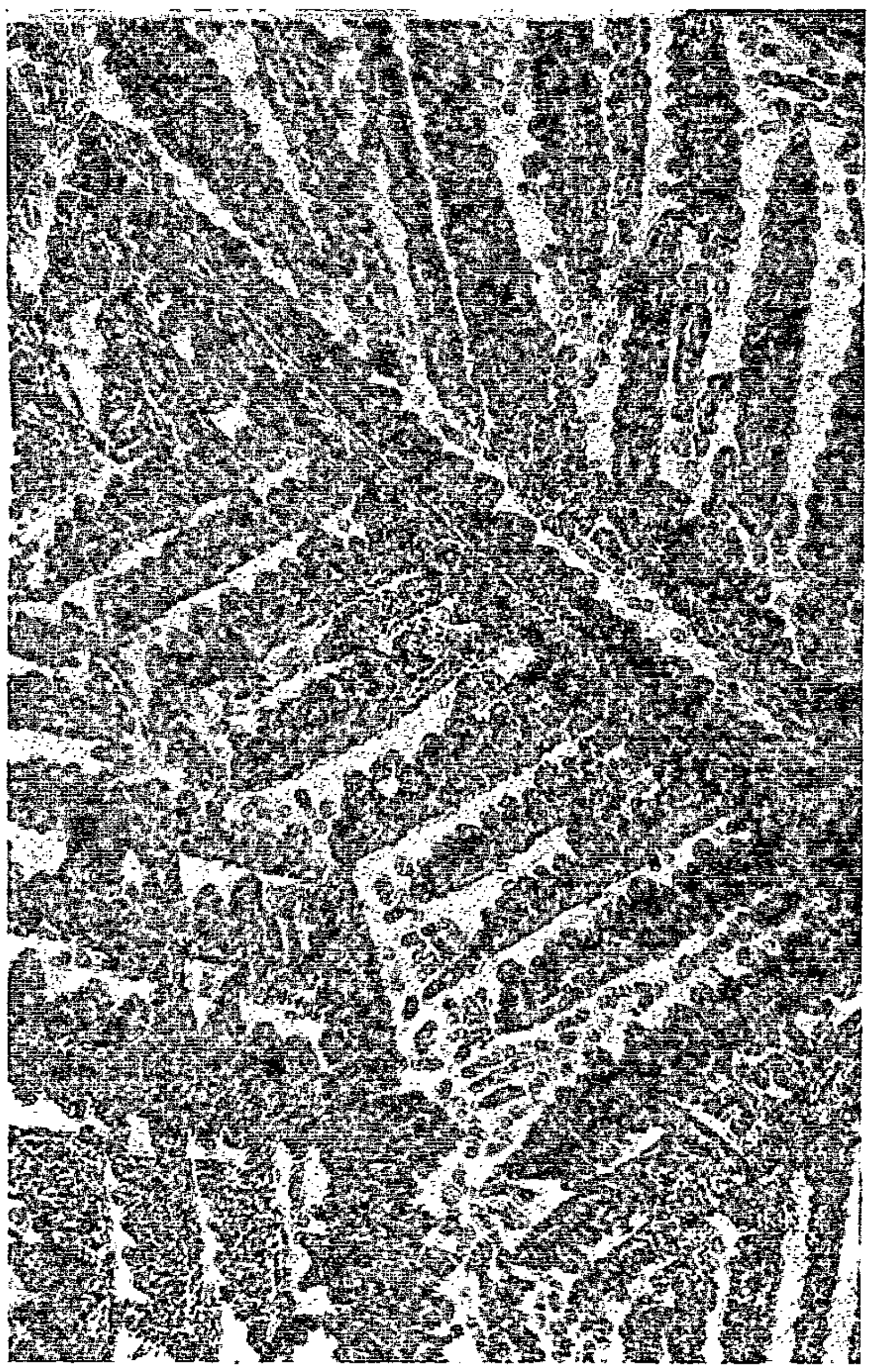


Photo 1. — Cristaux provenant du liquide de la spathe.

de 100 μg/ml autour de cette moyenne, suivant les prises d'essai. Le secrétat est, en effet, de viscosité variable d'une fleur à l'autre et d'une époque à l'autre, ce qui implique une concentration inconstante des produits en solution.

La séparation en deux phases, par congélation, a permis de constater que la plupart des sucres et tout l'azote passaient dans le voile mucilagineux; nous avons donc étudié la constitution de ce voile.

L'amidon en est absent. Les polyosides, concentrés dans le voile, renferment des méthylpentoses et des hexosamines, mis en évidence par la méthode de Dische [1], ainsi que de l'acide galacturonique, révélé par

la réaction au naphtorésorcinol. La teneur en azote (dosage par la technique de Kjeldahl), nulle dans la phase liquide, est de 0,25 ‰ dans le voile.

La ninhydrine ne révèle aucun acide aminé libre. La réaction du biuret est négative, la réaction xanthoprotéique également, toutefois, la nigrosine, colorant très sensible, provoque une légère coloration (test sur papier). Il serait donc possible que la faible quantité d'azote décelée soit de l'azote protéique.

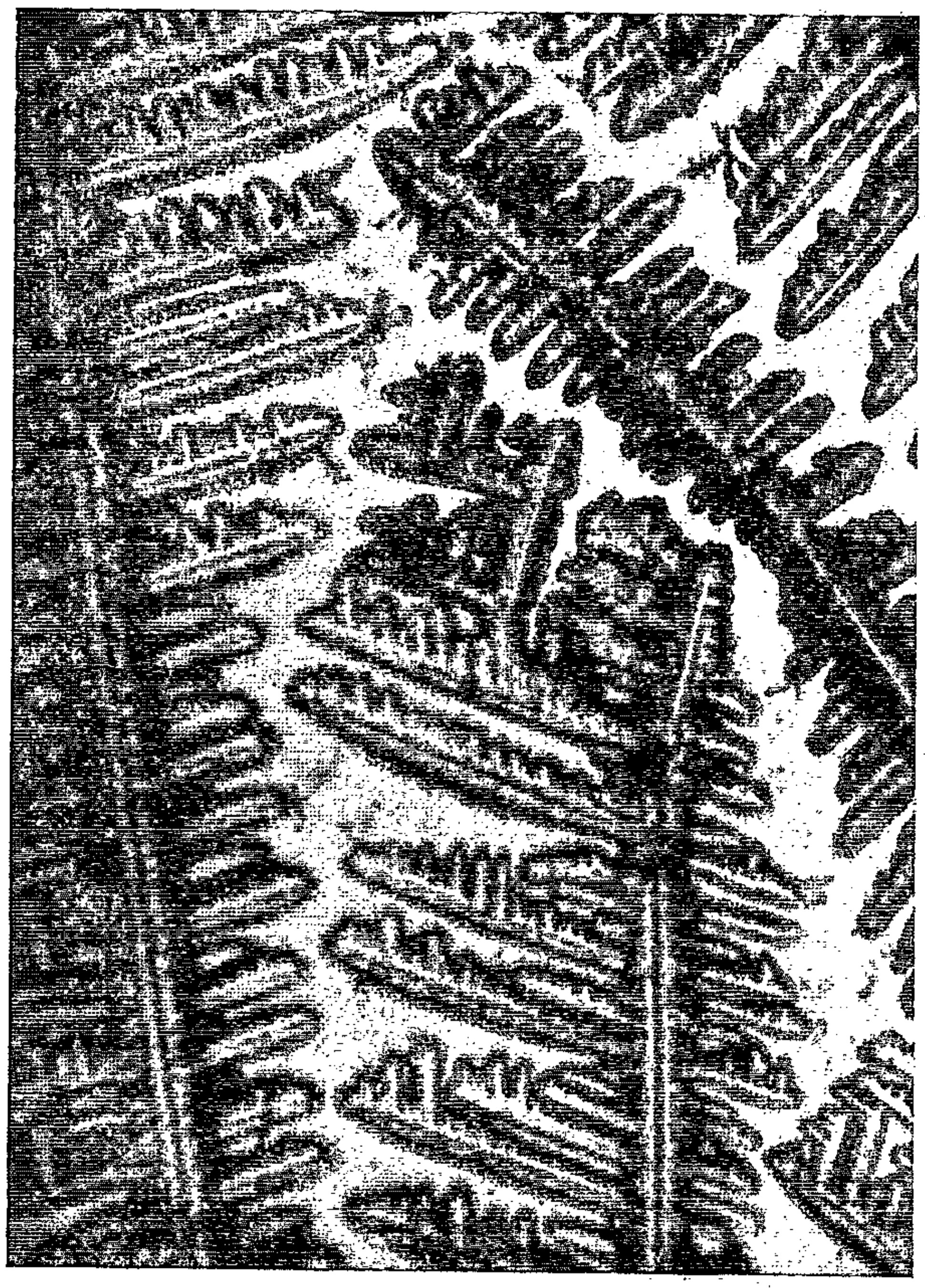


Photo 2. — Cristaux de glaire cervicale.

Électrophorétiquement, le voile ne subit aucune migration. La coloration au bleu d'Alcian, caractéristique des mucopolysaccharides, est très intense, aussi intense que celle produite par l'héparine témoin (photos 3 et 4).

Toutes ces constatations — présence d'hexosamines, d'acide galacturonique, d'azote et coloration positive au bleu d'Alcian — laissent supposer la présence d'une mucoprotéine dans le voile mucilagineux.

L'étude de la phase liquide nous a conduits dans une autre direction. Le séchage de gouttes de liquide sur lames à l'abri de la poussière révèle des cristillisations en « fougères » (photo 1), d'autant plus curieuses qu'elles ressemblent beaucoup à celles qui ont été mises en évidence dans les glaires cervicales de la Femme ([6]) en période folliculinique (photo 2).

Ces cristallisations caractéristiques sont hygroscopiques; elles peuvent même se dissiper quand l'état hygrométrique de l'air est élevé. Un souffle les déforme, mais, dès qu'on les sèche, elles reprennent leur bel aspect premier. Leur analogie de forme avec les cristaux de glaire cervicale nous a fait penser qu'elles avaient, peut-être, un lien avec des substances stéroïdes puisque, dans les glaires cervicales, la cristallisation en « fougère »

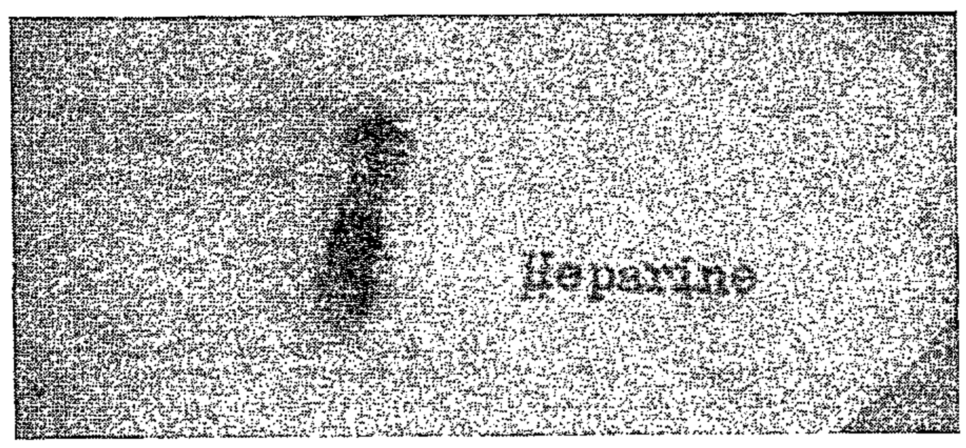


Photo 3.

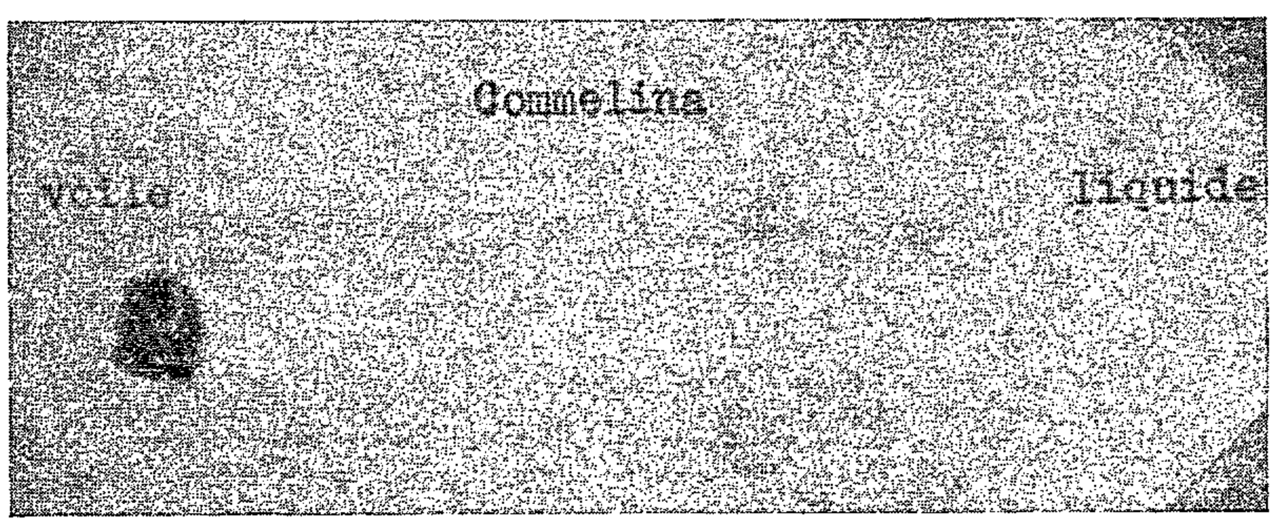


Photo 4. — Colorations au bleu d'Alcian Commelina.

est liée à la présence de folliculine, la fougère étant d'autant plus nette que le taux d'hormone est plus élevé. Les premiers essais entrepris, avec M. Godet et M[lle] Dupé, par injection sur rattes castrées, laissent présager qu'il existe, en effet, un produit ayant une action au moins préœstrale. Ces expériences sont en cours et leurs résultats feront l'objet d'une prochaine publication en collaboration avec le Professeur Godet.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) Z. Dische, in *Methods of Biochemical Analysis*, 2, 1955, p. 313.
(2) J. Heremans et J. L. Vaerman, *Clinica Chimica Acta*, 3, 1958, p. 430-434.
(3) L. Machlis et J. G. Torrey, *Plants in Action*, 1959.
(4) J. Miège, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2316.
(5) J. Miège, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2880.
(6) M. Pariente, G. Bardon et R. Thielen, *Presse Médicale*, 51, 1956, p. 205.
(7) R. S. Winzler, in *Methods of Biochemical Analysis*, 2, 1955, p. 279.

(*Laboratoire de Botanique et de Biologie végétale, Faculté des Sciences de Dakar.*)

PHYTOGÉNÉTIQUE. — *Sur l'obtention d'une majorité de descendants* F_1 *tétraploïdes lors du croisement du type diploïde par une souche tétraploïde chez* Centaurea Jacea *L.* Note (*) de Mme **Christiane Gardou**, présentée par M. Roger Heim.

Les hybrides obtenus au cours du croisement de *Centaurea Jacea* L. diploïde par du pollen d'une souche tétraploïde de la même espèce sont de deux sortes : triploïdes et tétraploïdes. La présence des hybrides tétraploïdes suggère l'existence d'une reproduction au moins partiellement apomictique chez les *Centaurea Jacea* diploïdes.

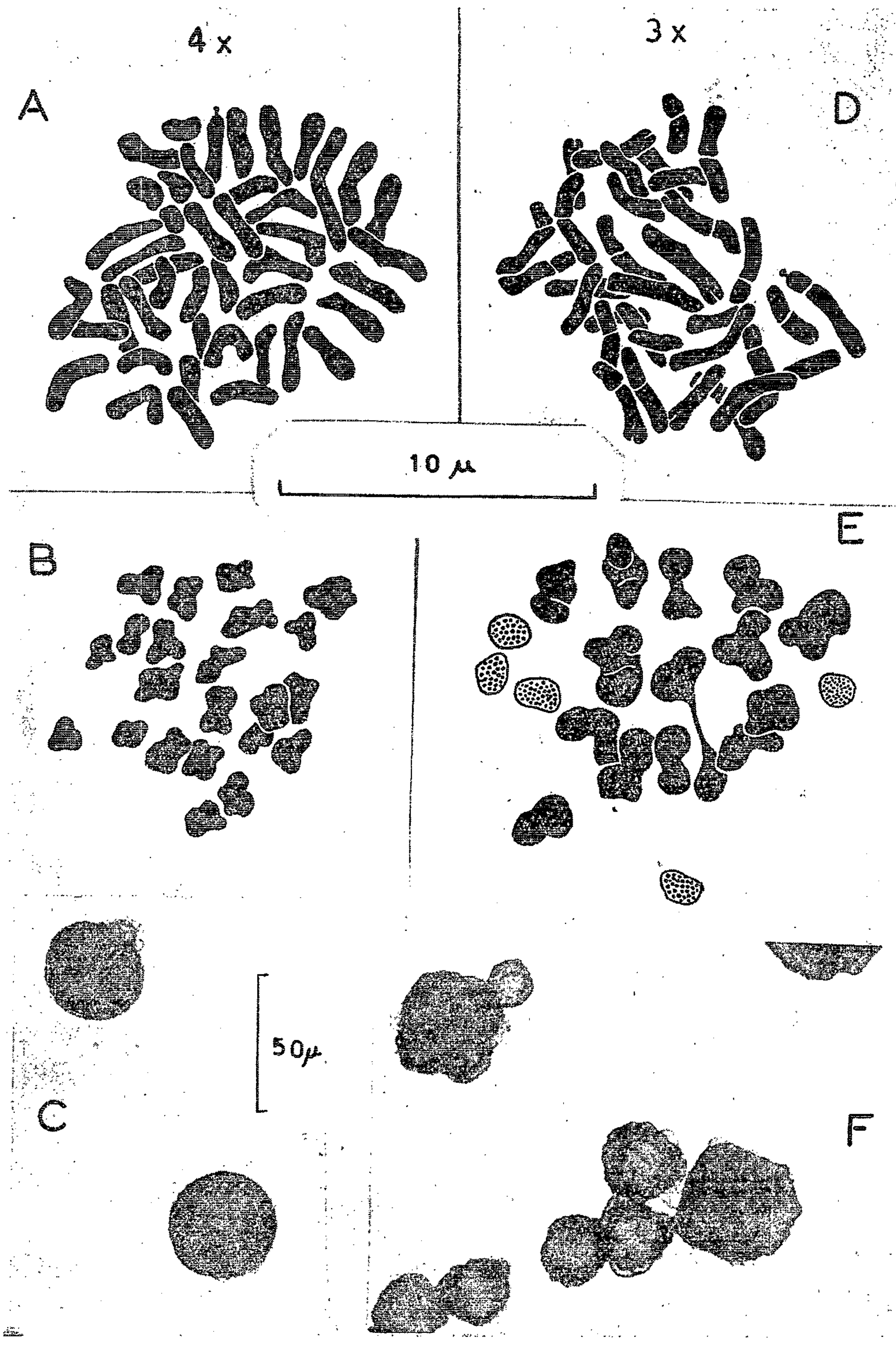
Au cours de croisements effectués entre deux souches de *Centaurea Jacea* L., l'une diploïde à $2n = 22$ et l'autre tétraploïde à $2n = 44$ chromosomes, provenant toutes deux de populations situées dans les Alpes-Maritimes, les résultats obtenus furent au premier abord surprenants.

Nous avons utilisé comme parent ♀ des pieds diploïdes de *C. Jacea* L. ssp. *angustifolia* Greml. ([1]), originaires de Peira-Cava, sur lesquels on avait, soit effectué une castration mâle des capitules, soit remarqué que toutes leurs étamines avaient avorté avant la maturation du pollen. Nous avons pollinisé ces pieds avec du pollen récolté sur des *C. Jacea* L. ssp. *Jacea* Greml. ([2]) tétraploïdes, provenant du col de Turini.

Nous avons ainsi croisé 679 fleurs et obtenu 86 akènes; sur ce lot seulement 23 ont germé. Des comptages de chromosomes dans des mitoses de méristèmes radiculaires de chacun des hydrides nous ont montré l'existence de deux pieds triploïdes à $2n = 33$ (*fig.* D) et de 19 autres tétraploïdes à $2n = 44$ chromosomes (*fig.* A). Normalement toute la descendance aurait dû être triploïde, ou, si la castration avait été défectueuse et incomplète, diploïde. La forte proportion d'individus tétraploïdes obtenue dans la descendance pose un problème que nous allons tenter de résoudre.

Tout d'abord la faible proportion de pieds triploïdes obtenue par rapport aux pieds tétraploïdes (10,5 %) peut s'expliquer par la létalité précoce des embryons triploïdes d'où le faible pourcentage de germinations enregistré (27 %), alors que celui-ci atteint souvent 95 et même 100 % chez les *Centaurea Jacea* ordinaires. D'ailleurs les deux individus triploïdes avaient des cotylédons fripés, difformes, jaunâtres et nettement plus petits que ceux des germinations correspondant aux hybrides tétraploïdes. En outre, deux autres germinations présentant de telles anomalies n'ont pas dépassé le stade des cotylédons, ni survécu.

Pour expliquer la présence des tétraploïdes dans cette descendance nous ne pouvons qu'envisager un doublement du nombre de chromosomes au niveau du sac embryonnaire, c'est-à-dire une absence de réduction chromatique au moment de sa formation : des faits semblables ont d'ailleurs



Mitoses, méioses et grains de pollen d'un hybride tétraploïde (A, B, C) et d'un hybride triploïde (D, E, F) : A et D, mitoses dans un méristème radiculaire, coloration à l'orcéine acétique; B et E, méioses polliniques, coloration au carmin acétique (les monovalents chez le triploïde sont représentés en pointillés); C et F, grains de pollen montés à la safranine-glycérine.

été décrits par Bremer ([3]) chez le *Saccharum officinarum* L. Afin de confirmer ou d'infirmer ce fait, nous avons entrepris sur le parent ♀ une autre série d'observations : comme précédemment nous avons utilisé, soit des capitules dont nous avions enlevé toutes les étamines, soit des capitules présentant une stérilité mâle. Nous avons ensuite couvert chacun de ces capitules par un sachet de papier cristal, sans avoir ajouté de pollen d'aucune sorte : nous avons ainsi obtenu des akènes à raison de 6 pour 420 fleurs, akènes qui ont tous germé et donné des pieds fleuris identiques au parent et à $2n = 22$ chromosomes. Ce résultat nous a d'autant plus surprise que dans une série d'essais d'autofécondations sur des plantes de la même souche nous n'avons obtenu aucun akène pour 14 capitules autofécondés contenant chacun 80 fleurs environ, c'est-à-dire 1120 fleurs en tout. En dépit de cette contradiction difficilement explicable en l'état actuel de nos recherches, nos résultats nous permettent de penser à la possibilité d'un développement parthénogénétique occasionnel d'ovules non réduits, ce qui corroborerait la conclusion précédente. Bien entendu, des examens cytologiques du développement de l'ovule seraient utiles pour confirmer ces conclusions.

Ces résultats sont d'ailleurs à rapprocher de ceux obtenus par Muntzing [([4]), ([5])] avec *Potentilla argentea* L. où des croisements entre des souches diploïdes et hexaploïdes ont donné, non pas une descendance tétraploïde, mais pentaploïde, toujours par le jeu du même mécanisme : fécondation par du pollen $3x$ d'oosphères non réduites $2x$.

Afin de comparer le comportement cytologique des différents individus de la descendance F_1 nous avons étudié leurs méioses polliniques. Chez les triploïdes les méioses sont très irrégulières et anormales, comme le laissait prévoir la constitution génomique de ces hybrides : un génome provenant du parent ♀ et deux provenant du parent ♂. Ceci permettait de supposer l'appariement, lors de la métaphase I, des deux génomes à parenté ♂ avec formation de 11 bivalents, et la présence de 11 monovalents correspondant au génome ♀. Or, l'examen de nombreuses méioses a montré la présence presque constante de 5 monovalents et de 14 bivalents (*fig.* E). Ceci prouve que le coefficient d'asyndèse est moins important que ce qu'on pouvait supposer et suggère que dans le génome provenant du parent ♀ il doit exister au moins six chromosomes capables de s'apparier en méiose. De façon générale les 5 monovalents émigrent ensemble à l'un des pôles de la cellule mère en anaphase I, ce qui provoque une divison II extrêmement irrégulière avec formation, en télophase II, de 2, 3, 5 et 6 microspores, rarement des tétrades. Par voie de conséquence les grains de pollen formés sont de taille très variable (*fig.* F) et leur examen cytologique montre qu'il sont vraisemblablement stériles. Par contre, chez les hybrides tétraploïdes les méioses sont normales avec, en métaphase I, la formation de 22 bivalents très nets (*fig.* B), ce qui concorde avec la nature de leur garniture chromo-

somique formée de deux génomes d'origine paternelle et deux d'origine maternelle; en conséquence les grains de pollen sont normaux (*fig.* C). Ces observations cytologiques sont d'ailleurs en accord avec la fertilité de toute la descendance : les triploïdes sont stériles, n'ont jamais donné d'akènes, alors que les tétraploïdes en ont donné de nombreux après autofécondation et croisement en retour. La fertilité des hybrides tétraploïdes permet certainement un échange de gènes entre les souches diploïdes et tétraploïdes plus facilement que par la formation de triploïdes où l'un des génomes reste partiellement sans appariement au moment de la méiose. Ces expériences étant actuellement en cours, nous ne pouvons pas encore nous prononcer sur les caractères cytologiques et morphologiques de la F_2.

Il n'en reste pas moins vrai que ces croisements entre des pieds diploïdes et tétraploïdes de *Centaurea Jacea* L. montrent l'existence de phénomènes apomictiques insoupçonnés jusqu'à ce jour chez les Centaurées. A ce sujet E. M. Marsden-Jones et W. B. Turrill [6], au cours de nombreux croisements faits entre *C. Jacea* et *C. nigra*, n'ont jamais rien signalé de semblable : ils avaient utilisé pour leurs travaux des souches de *C. Jacea* tétraploïdes, seules représentées en Grande-Bretagne. De notre côté de nombreuses castrations témoins n'ont jamais donné d'akènes sur les *C. Jacea* tétraploïdes, ce qui laisserait supposer que seules les *C. Jacea* diploïdes pourraient être apomictiques. D'ailleurs ces plantes diploïdes existent à l'état naturel en populations peu denses et dispersées, faisant penser à des plantes rélictuelles; le mécanisme de reproduction que nous venons d'envisager amplifie ce fait en favorisant l'extension de la tétraploïdie dans les populations naturelles.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) C. GARDOU, *Rev. Cyt. et Biol. vég.*, 25, nos 3-4, 1962, p. 367-372.
(2) E. BURNAT, J. BRIQUET et F. CAVILLIER, *Flore des Alpes-Maritimes*, 7, 1931, p. 105.
(3) G. BREMER, *Bibliogr. génét.*, 18, 1959, p. 1-99.
(4) A. et G. MUNTZING, *Bot. Notiser*, 1945, p. 49-71.
(5) A. MUNTZING, *Hereditas*, 44, 1958, p. 145-160.
(6) E. M. MARSDEN-JONES et W. B. TURRILL, *British Knapwweeds*, London Ray-Society, 138, 1954.

(*Laboratoire de Biologie végétale, S. P. C. N., Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

ENTOMOLOGIE. — *Étude des échanges de nourriture de la colonie de Bourdons au moyen de radioisotopes.* Note (*) de M. **Jacques Lecomte**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les échanges de nourriture entre les individus d'une même colonie d'Insectes sociaux ont fait, ces dernières années, l'objet d'études assez poussées. Parmi les rôles attribués à la trophallaxie, ces échanges sont ainsi nommés, se trouve le maintien d'une odeur commune permettant l'identification d'un individu étranger à la colonie.

Or, il se trouve que les colonies de Bourdons présentent une double caractéristique. Elles sont au moins partiellement fermées, c'est-à-dire que les étrangers en sont habituellement chassés, sinon mis à mort; d'autre part, on n'y observe pas d'échanges de nourriture entre ses membres.

Dans ces conditions, il était permis de se demander comment s'effectue la reconnaissance et si une odeur commune pouvait avoir son origine dans un autre phénomène que l'échange continuel de nourriture.

Un essai d'alimentation au moyen de miel contenant un radioisotope a été tenté en vue de chercher à donner une réponse à cette question. L'expérience a été réalisée dans une cage d'environ 25 m^3 contenant une colonie de *Bombus hypnorum*. Cette colonie, assez prospère, comportait au moment de l'expérience (17 juillet 1963) une cinquantaine d'ouvrières, une reine et plusieurs jeunes sexués. Le couvain était encore relativement abondant. Ces Bourdons, ainsi maintenus en captivité, s'alimentaient facilement sur un nourrisseur contenant de l'eau miellée. C'est en ce lieu, qu'une ouvrière reçut, à l'aide d'une pipette, pour éviter toute contamination externe, une dizaine de millimètres cubes de miel contenant quelques microcuries d'or, ^{198}Au.

Cette ouvrière fut ensuite relâchée et, par la suite, un certain nombre d'examens furent opérés à l'aide d'un scintillomètre portatif (SPP 2). Ces examens portaient sur les Bourdons présents sur le nourrisseur ou sur les plantes fleuries existant dans la cage. Pour plus de sûreté ne furent considérés comme positifs que les individus ayant à l'égard du scintillomètre une activité double de celle du bruit de fond.

A notre grande surprise, 1 h après le marquage, six individus sur neuf se révélaient positifs, indiquant que la nourriture ingérée par une seule ouvrière se diluait avec une très grande rapidité parmi la population constituant la colonie. L'ensemble des comptages, effectués dans les 6 h suivant le marquage, montre que 28 individus sur 54, soit environ 51 % de la population, avaient reçu une part de la nourriture donnée à une seule ouvrière.

Cette vitesse et cette ampleur de diffusion paraissent remarquables, par rapport à ce que nous savons de ces phénomènes chez les autres

Insectes sociaux, bien qu'il soit évidemment difficile d'effectuer une comparaison entre la faible population du nid de Bourdons et les dizaines ou centaines de milliers d'individus composant la colonie d'Abeilles ou de certaines Fourmis.

Une prospection de l'intérieur du nid a permis de constater que la reine avait activement participé à cette distribution et que, d'autre part, un « pot à miel » était fortement actif. Il est permis de supposer qu'il existe une *trophallaxie indirecte* dans la colonie de Bourdons, grâce à l'existence de ces pots dans lesquels les individus viendraient non seulement dégurgiter leur récolte, mais encore se nourrir.

La dissection de deux ouvrières a permis de constater que la radioactivité était bien localisée dans le jabot et qu'il ne s'agissait pas d'une contamination externe. D'autre part, une contre-expérience est venue renforcer cette hypothèse. Un marquage similaire a été effectué sur une ouvrière appartenant à une colonie de *Bombus terrestris* tenue dans les mêmes conditions de captivité. Cette colonie, au moins ausi populeuse, était cependant très anormale : en particulier, elle ne comportait pas de « pots à miel ». Malgré un examen très minutieux de la totalité de la population, il fut impossible de déceler par la suite la moindre trace de radioactivité due à un échange de nourriture. Le rôle du « pot à miel » paraît ainsi démontré, mais il y aura lieu de recommencer ces expériences sur des colonies vivant en pleine liberté pour préciser l'importance exacte de cette *trophallaxie indirecte.*

De toute manière, ces premières observations apportent un commencement de réponse aux questions posées par Free [1] qui, ayant constaté la fermeture de la colonie et l'absence de trophallaxie, était porté à écarter le rôle de la nourriture dans l'établissement de l'odeur commune et à adopter l'hypothèse (vraisemblable et non contradictoire) d'une absorption de l'odeur du nid par la surface du corps.

De plus, ce nouveau type d'échanges est sans doute le véhicule par lequel s'opèrent les échanges de substances qui existent certainement chez les Bourdons, comme chez les autres Insectes sociaux et sans lesquels, de multiples recherches récentes l'ont mis en évidence, il est difficile de concevoir une vie sociale chez les Insectes.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

[1] J. B. FREE, *Behaviour*, 12, 1958, p. 232-242.

(*Station de Recherches sur l'Abeille et les Insectes sociaux, Bures-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

ENTOMOLOGIE. — *L'innervation sensorielle des stylets mandibulaires et maxillaires de* Rhodnius prolixus *Stål.* (*Insecte Hémiptère Hétéroptère*). Note (*) de M. **Jean-Marie Pinet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

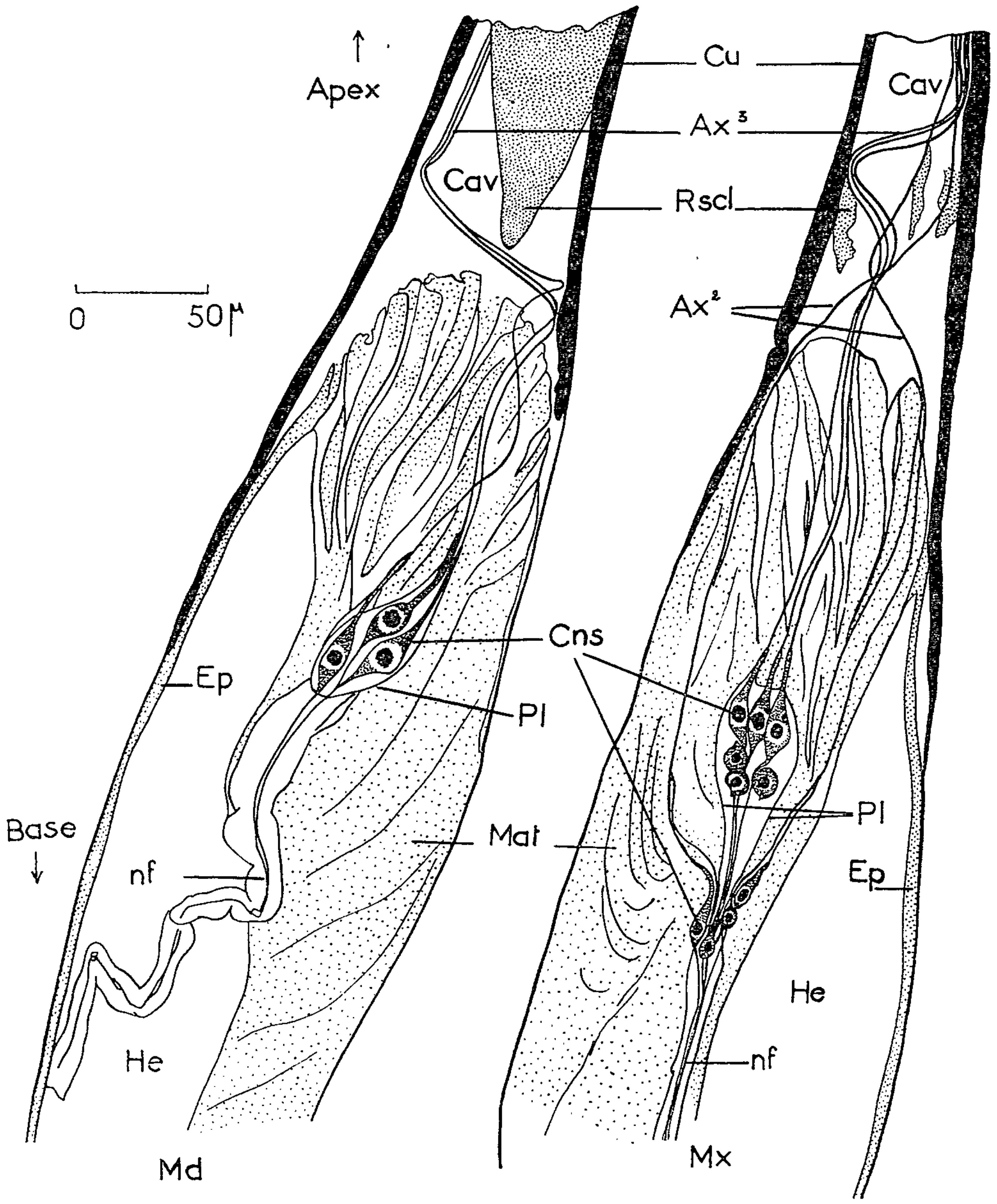
L'étude du fonctionnement des stylets des Hémiptères a révélé à de nombreux auteurs [(1), (2), (3)], que les stylets mandibulaires servent à la piqûre tandis que les stylets maxillaires assurent l'injection de salive dans les tissus nourriciers et l'aspiration des liquides nutritifs. Le régime alimentaire des Hémiptères est très varié (phytophage ou suceur de sève, hématophage, prédateur) et leur comportement fait intervenir des organes sensoriels localisés sur les antennes, le labium ou la cavité bucco-pharyngienne, auxquels on a pu attribuer un rôle gustatif, thermosensible ou thigmotactique [(1), (4)]. Toutefois, on demeure mal renseigné sur le rôle sensoriel imparti aux stylets eux-mêmes et si, l'innervation de leur musculature est bien connue, on n'a pas décrit de cellules sensorielles au niveau de ces organes. Tout au plus a-t-on cité chez des Homoptères, un nerf s'enfonçant dans la matrice cellulaire des stylets mandibulaires, sans en envisager le rôle sensoriel [(1), (3)].

Étudiant le développement des stylets chez un Hémiptère hématophage, *Rhodnius prolixus*, nous avons, pour la première fois, mis en évidence des cellules nerveuses bipolaires localisées dans la matrice cellulaire des stylets et émettant des axones terminaux dans la cavité axiale de ces stylets. Ces cellules se colorent par le bleu de méthylène après injection *in vivo* et se retrouvent sur les coupes histologiques après des colorations classiques. Les axones des cellules bipolaires se repèrent très bien sur des montages *in toto* de stylets, grâce au microscope à contraste interférentiel. L'innervation des mandibules et des maxilles s'effectue à partir de deux nerfs issus d'un centre commun situé dans la partie antérieure du ganglion sous-œsophagien. Les deux troncs nerveux sont séparés dès leur origine. Le nerf antérieur est un nerf mixte mandibulo-maxillaire. Peu après son origine, il se sépare en deux branches : l'une d'entre elles va aux muscles rétracteurs de la maxille, la seconde se divise plusieurs fois et une de ses ramifications se rapproche de la matrice du stylet mandibulaire et s'y enfonce (nerf sensoriel). Le nerf postérieur se divise dès la base en trois branches dont la plus importante se rend aux muscles protracteurs de la maxille; le nerf sensoriel de la maxille en est la plus fine ramification.

Chaque matrice est dans l'intervalle des repas représentée par un bourgeon cellulaire cônique, coiffé par la base creuse des stylets. Ce bourgeon cellulaire est creusé d'une cavité en communication avec l'hémocœle et par elle pénètre le nerf sensoriel.

Les parois de la matrice, en continuité avec l'hypoderme, sont des couches cellulaires unistratifiées, la paroi externe étant toujours plus

épaisse que la paroi interne. A l'apex du bourgeon, les cellules hypodermiques sont étirées et dissociées. C'est à ce niveau et en contact avec la paroi épithéliale, que le nerf se termine en une sorte de massue ovoïde dans laquelle on peut mettre en évidence les noyaux des cellules nerveuses (*fig.* 1).



Cellules nerveuses sensorielles dans la mandibule et la maxille. Coloration au bleu de méthylène, fixation au molybdate d'ammonium 10 %. Cette fixation ne permet pas une représentation correcte des cellules du bourgeon apical. Ax^2, axones terminaux des cellules sensorielles subapicales mandibulaires; Ax^3, axones des cellules sensorielles terminales mandibulaires et maxillaires; *Cav*, cavité axiale du stylet; *Cns*, cellules nerveuses sensorielles; *Cu*, paroi sclérifiée du stylet; *Ep*, épithélium aminci de la matrice sur la face externe du stylet; *He*, cavité hemocœlienne de la matrice du stylet; *nf*, nerf sensoriel; *Mat*, matrice cellulaire des stylets; *Pl*, perilemme des nerfs sensoriels; *Rscl*, reliefs sclérifiés de la paroi interne des stylets.

Ces cellules nerveuses sont au nombre de trois dans la gaine maxillaire et de dix dans la gaine mandibulaire. Les trois cellules du stylet maxillaire ont une structure bipolaire typique. En direction centrifuge, leur axone est épaissi sur une certaine longueur et après un léger renflement, devient plus fin, traverse le massif cellulaire terminal et pénètre dans la base sclérifiée du stylet. Ces trois axones ont à ce niveau un trajet assez constant. Après leur sortie du massif cellulaire, ils se dirigent vers la paroi externe du stylet puis se replient et gagnent la paroi interne. Ils se séparent alors et poursuivent leur progression jusqu'à la pointe des stylets. C'est le microscope à contraste interférentiel qui permet le mieux de les suivre dans la cavité axiale. Nous n'avons pu déceler la terminaison ultime de chacun de ces axones, mais la longueur du stylet maxillaire étant de 6,34 mm, nous avons pu les suivre sur une longueur d'environ 6,2 mm.

L'innervation du stylet mandibulaire est plus complexe, car on peut compter dix cellules nerveuses. Ces cellules sont réparties en deux groupes :

— un groupe apical composé de trois cellules bipolaires qui ont l'aspect et la structure de celles du stylet maxillaire et de trois cellules compagnes, plus rondes, souvent moins colorables au bleu de méthylène et sans axone apparent.

Les cellules bipolaires donnent trois axones qui, après un tour de spire dans la base sclérifiée du stylet, se dirigent jusqu'à l'apex de celui-ci, soit sur une longueur d'environ 5,15 mm, le stylet mandibulaire mesurant 5,27 mm;

— un groupe subapical de quatre cellules, plus petites, groupées par deux et disposées symétriquement par rapport à l'axe du stylet. Les deux cellules les plus externes émettent chacune un axone, qui traverse le massif cellulaire antérieur et rejoint le faisceau d'axones des trois cellules du groupe apical. Les axones des deux cellules internes, arrondies et plus petites, après un bref trajet parallèle à ceux des cellules externes, semble s'accoler à ces derniers. En effet, dans la cavité axiale du stylet mandibulaire nous n'avons jamais repéré plus de cinq axones.

Les cellules nerveuses bipolaires, observées dans la matrice des stylets mandibulaires et maxillaires, ont de toute évidence, une signification sensorielle. Le stylet mandibulaire possède une innervation plus complexe que le stylet maxillaire. Ces éléments sensoriels dont nous envisageons d'étudier la signification physiologique, permettent d'ores et déjà de mieux comprendre le mécanisme de l'alimentation des Hémiptères. Les stylets, outre leur fonction mécanique dans la piqûre et la succion, exerceraient d'une fonction sensorielle.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) P. PESSON, *Thèse Sc.*, Paris, 1944.
(2) P. PESSON et R. POISSON, *in* P.-P. GRASSÉ, *Traité de Zoologie*, IX, 1951, p. 1482.
(3) H. WEBER, *Biologie der Hemipteren*, 1930.
(4) R. BARTH, *Mem. Inst. Oswaldo Cruz*, 1952.

(*Laboratoire de Zoologie, Institut national agronomique,*
16, *rue Claude Bernard, Paris,* 5e.)

CYTOLOGIE. — *Précisions sur l'évolution de l'ultrastructure des éléments trophoblastiques et sur leurs modifications superficielles dans le placenta humain.* Note (*) de M. **Maurice Panigel** et Mme **Jeanine Nguyen H. Anh**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'observation de nombreuses micrographies électroniques obtenues après inclusion à l'épon, permet de mieux préciser l'évolution au cours de la grossesse des cellules de la couche de Langhans et du syncytium villositaire. L'étude des relations intercellulaires, des émissions cytoplasmiques superficielles, des rapports entre éléments trophoblastiques et membrane basale, contribue à bien interpréter la cytophysiologie de la « barrière placentaire » humaine.

L'ultrastructure du trophoblaste humain et de ses dérivés a fait l'objet de plusieurs publications depuis les observations initiales [(1) et (2)]. Soulignons que les auteurs ont, jusqu'ici, exclusivement utilisé la méthode d'inclusion aux méthacrylates, et que, mis à part certains travaux récents [entre autres (3) à (6)], les recherches approfondies n'ont le plus souvent porté que sur le placenta à terme (7). Il reste notamment à mieux préciser l'évolution respective des cellules de la couche de Langhans et du syncytium villositaire. D'autre part, les micrographies obtenues après inclusion à l'épon permettent de bien observer les limites cellulaires et de décrire de façon satisfaisante les rapports entre les éléments trophoblastiques en contact.

Nous avons eu la possibilité d'étudier les villosités placentaires à un stade d'environ trois mois, et de les comparer à celles de placentas à terme. La fixation se fait au mélange de Palade, l'inclusion à l'Epikote 812 et l'observation au microscope « R. C. A., EMU-3 D. » Les micrographies obtenues ont pu être confrontées avec celles que nous avions antérieurement obtenues après inclusion aux méthacrylates.

On note, tout d'abord, la persistance jusqu'à la fin de la grossesse d'un grand nombre de *cellules cytotrophoblastiques* (Langhans). Ces cellules « résiduelles » (*fig.* 1) conservent jusqu'au terme de grands chondriosomes à crêtes bien découpées (Mi), des sacs ergastoplasmiques (ER), des formations golgiennes caractéristiques (G), et l'on peut même observer un centriole (Ce) (*fig.* 2). Quant au *syncytiotrophoblaste* (*fig.* 3 et 4), son épaisseur diminue du troisième mois au terme et son cytoplasme renferme des espaces vacuolaires de plus en plus larges, tandis que diminue le nombre des inclusions osmiophiles (granulations arrondies, O; gouttelettes lipidiques irrégulières, I) et celui des mitochondries dont les crêtes s'estompent. On ne retrouve à aucun stade, à l'intérieur du cytoplasme syncytial, de formations pouvant suggérer des restes de membranes cellulaires.

Nous avons également suivi l'évolution des *microvillosités* (Mv) portées par les évaginations cytoplasmiques hérissant la face libre du syncytium. Nous pouvons confirmer les observations antérieures des auteurs japonais ([6]) : la longueur de ces microvillosités, plus ou moins arborescentes, diminue du troisième mois au terme, mais elles conservent toujours leurs aspects caractéristiques de bâtonnets, de bulbes, et de massues. Les *microcryptes* déprimant la surface syncytiale bordant le sinus intervilleux, semblent communiquer avec les espaces vacuolaires du reticulum endoplasmique, et s'observent tout au long de la gestation.

L'observation des contacts établis entre couches trophoblastiques nous permet d'affirmer que, contrairement à certaines descriptions antérieures, il n'existe pas d'*espaces lacunaires* (renfermant un hypothétique « ciment ») séparant les éléments de la couche de Langhans et le syncytium. Par contre, aussi bien à trois mois qu'au terme, les couches cytotrophoblastique et syncytiale adhèrent étroitement par l'intrication de languettes cytoplasmiques (de type « bouton-pression », B) soit par des contacts entre les membranes plasmatiques où s'observe une osmiophilie localisée (« desmosomes »).

Nos observations nous permettent de confirmer que dès le troisième mois, des colonnes syncytiales s'insinuent entre les éléments du cytotrophoblaste, dissociant la couche de Langhans et viennent établir directement un contact avec la *membrane basale*, (Mb). Il convient de souligner que, du troisième mois au terme, la face profonde des cellules cytotrophoblastiques et celle du syncytium forment de nombreux replis et évaginations (e) venant pénétrer dans la membrane basale (*fig.* 4). Cet aspect de la face basale du trophoblaste répond aux microvillosités de la partie apicale. Il caractérise les tissus où s'effectue un transfert d'eau ([7]) et doit être lié au passage de granulations et gouttelettes osmiophiles à travers l'épaisseur de la membrane basale.

La microscopie électronique apporte ainsi, une confirmation morphologique aux nouvelles hypothèses sur la perméabilité physiologique de la « barrière placentaire ».

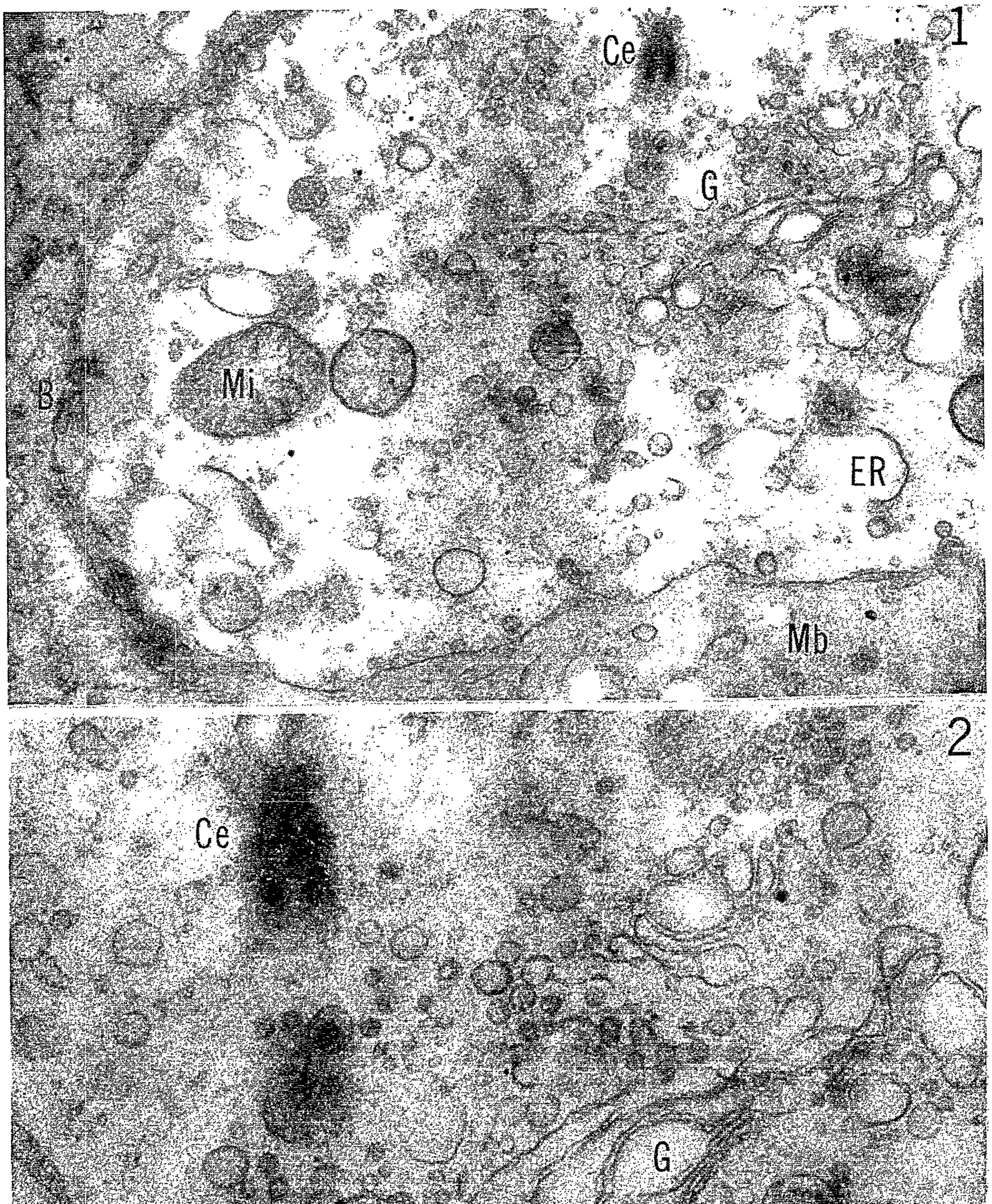
(*) Séance du 25 novembre 1963.

([1]) J. D. Boyd et A. F. W. Hughes, *J. Anat. G. B.*, 88, 1954, p. 356-362.
([2]) G. B. Wislocki et E. W. Dempsey, *Anat. Rec.*, 123, 1955, p. 133-168.
([3]) R. Sermann et A. Rigano, *Arch. Ostet. Ginec.*, 67, 1962, p. 523-562.

Explication des Figures.

Fig. 1. — Cytoplasme de cellule « résiduelle » de la couche de Langhans dans une villosité à terme (G × 24 250).

Fig. 2. — Détail de la figure 1 à un plus fort grossissement (G × 58 750) montrant les éléments golgiens et le centriole.


1
Ce
G
Mi
B
ER
Mb
2
Ce
G


3
Mv
o
N
Mi
N


4
Mb
e

Fig. 3. — Syncytium et couche de Langhans revêtant une villosité placentaire d'environ trois mois (G × 10 750).

Fig. 4. — Contact direct de la face profonde du syncytium avec la membrane basale (G × 21 250).

(4) H. KAWAHARA, *Igaku Kenkyu*, 30, 1960, p. 1463-1485.
(5) T. WAKITANI, *J. Japan. Obstetr. Gynecol. Soc.*, 8, 1961, p. 208-224.
(6) N. NAKANO, *Tohoku J. Exptl. Med.*, 78, 1963, p. 398-409.
(7) J. A. G. RHODIN et J. TERZAKIS, *J. Ultrastr. Res.*, 6, 1962, p. 88-106.

(Laboratoire C. N. R. S. de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, 105, *boulevard Raspail* et *Unité I. N. H. de Physiologie placentaire, Hôpital Saint-Antoine, Paris.)*

PHYSIOLOGIE. — *Polarisation membranaire de la fibre musculaire squelettique chez le Rat soumis à un régime hyposodé.* Note (*) de M. **Gérard Galand**, Mme **Michèle Ildefonse**, Mlle **Marie-Françoise Revial** et M. **Jacques Besson** (1), présentée par M. Léon Binet.

Par l'intermédiaire des techniques électrophysiologiques, il a été possible de mettre en évidence qu'un organisme sain, soumis à un régime hyposodé, ne présente pas une réponse univoque : la polarisation membranaire de repos de la fibre musculaire squelettique évolue selon deux phases distinctes, le passage de l'une à l'autre s'effectuant vers le 11e jour du régime. Il est permis de penser que ces phénomènes sont liés aux modalités des sécrétions surrénaliennes.

Au niveau de la fibre musculaire squelettique, des travaux antérieurs ont montré que la surrénalectomie entraîne, chez le Rat, une forte diminution de la valeur du potentiel de membrane, c'est-à-dire de la différence de potentiel électrique mesurée de part et d'autre de la membrane pendant le repos [(2), (3), (4)]. Inversement, chez l'animal normal, une surcharge en minéralocorticoïdes hyperpolarise la cellule (4). Mais, dans ce dernier cas, on pouvait penser qu'il ne s'agissait que d'une action purement pharmacodynamique propre au corticoïde employé (Doca). Il était donc intéressant de mesurer la polarisation membranaire de la fibre musculaire squelettique chez un animal présentant un état physiologique caractérisé par une forte imprégnation hormonale. C'est la raison pour laquelle nous avons soumis nos animaux à un régime hyposodé. On sait, en effet, que l'organisme répond à une privation de sodium par une forte sécrétion d'Aldostérone (5).

Technique. — L'expérimentation porte sur 151 rats Wistar mâles pesant initialement 120 g environ, et répartis en deux lots maintenus pendant 37 jours dans les mêmes conditions d'habitat, la nourriture et la boisson leur étant fournies *ad libitum*. Les 51 animaux du premier lot sont nourris avec des granulés standard (6) et disposent d'eau ordinaire, tandis que les 100 rats du deuxième lot sont soumis à un régime constitué par des granulés (6) renfermant 15 à 20 % de sodium et 110 % de potassium par rapport aux granulés standard. La boisson est donnée sous forme d'eau distillée. Ce régime a été bien toléré. Les animaux avaient, le jour de l'expérience, un pannicule adipeux normal. Nous n'avons constaté aucune mortalité. La mesure des potentiels de membrane est effectuée *in situ* : en moyenne 40 fibres sont interrogées chez chaque animal.

Résultats. — Les résultats sont présentés sur la figure 1 où sont consignés, en fonction de la durée du régime :

1° la moyenne des potentiels de membrane des 1875 fibres éprouvées chez les animaux témoins ainsi que la déviation standard de la moyenne au seuil de signification 5 %. Ce sont les trois droites horizontales d'ordonnées :

$$\mathrm{PM} = 86{,}83\ \mathrm{mV} \pm 0{,}10\ \mathrm{mV}.$$

Chez les animaux traités, chaque point représente la moyenne de l'ensemble des fibres interrogées chez les animaux éprouvés à un jour donné

du régime. Les points figurés en noir correspondent aux valeurs significativement différentes de la moyenne au seuil de probabilité 1 %. Ces points expérimentaux permettent de distinguer deux phases dans l'évolution du phénomène. La première phase est caractérisée par une dépolarisation d'installation rapide, de 4 mV d'amplitude et revenant à la normale vers le 11e jour. Au contraire, la deuxième phase, d'allure

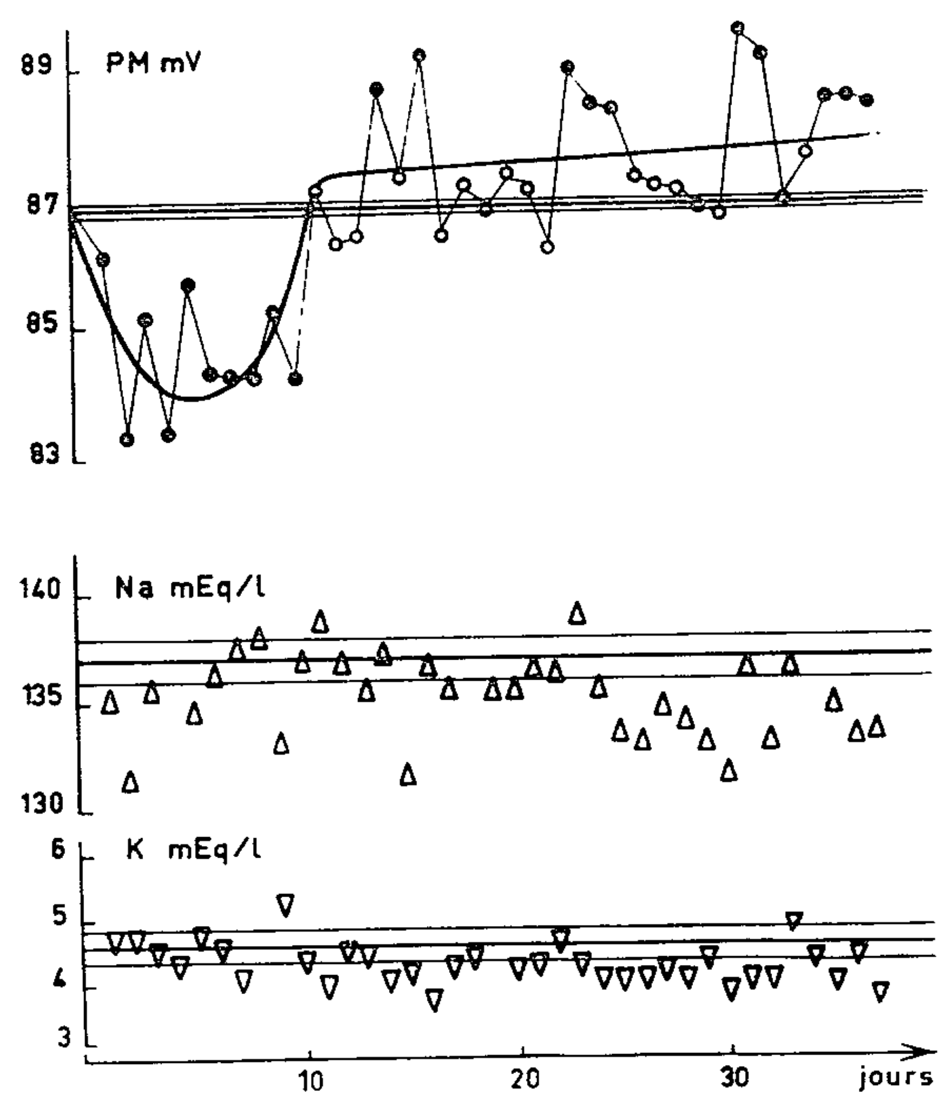


Fig. 1. — Évolution de la polarisation membranaire de la fibre musculaire squelettique chez des rats soumis à un régime hyposodé. Variations concomitantes des concentrations plasmatiques des éléments Na et K.

oscillatoire, correspond à une droite de tendance dont l'équation, déterminée par la méthode des moindres carrés, est

$$y = \frac{1}{67}x + 87,21.$$

Cette droite de tendance, de pente positive, évoque une hyperpolarisation dont l'installation progressive est confirmée par les mesures correspondant aux derniers jours du régime pour lesquelles le *t* de Student-Fisher est hautement significatif. Ces différences de polarisation sont faibles, mais cependant significatives, 4 000 fibres ayant été interrogées sur l'ensemble des animaux traités.

2° La moyenne des concentrations en sodium et potassium plasmatiques chez les animaux témoins :

$$\text{Na} = 137 \text{ méquiv} \pm 1, \qquad \text{K} = 4,58 \text{ méquiv} \pm 0,25.$$

Chez les animaux traités les valeurs obtenues permettent de retrouver, dans une certaine mesure, les légères hyponatrémie et hypokaliémie caractéristiques des régimes hyposodés ([5]).

Discussion. — L'étude de ce graphique montre tout d'abord qu'une variation dans le régime alimentaire peut induire des modifications de la valeur de la polarisation membranaire de la fibre squelettique. A ce sujet, des travaux préliminaires nous ont montré qu'un rat, soumis à un régime hypersodé, présente une hyperpolarisation au début de l'instauration de ce régime.

D'autre part, les variations du potentiel de membrane ne sont pas les seules manifestations traduisant les réactions d'un organisme soumis à

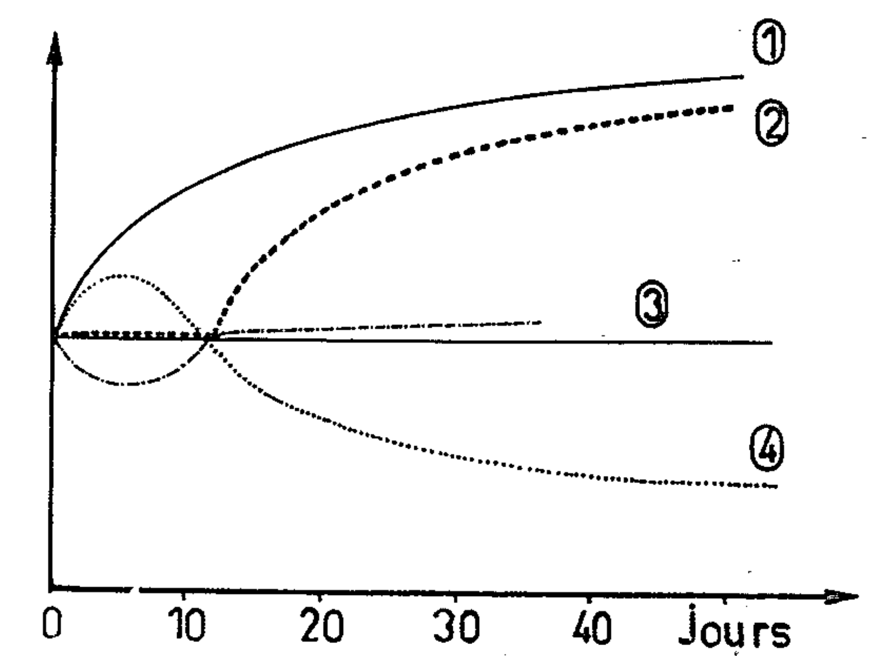


Fig. 2. — Rats soumis à un régime hyposodé. Évolution des phénomènes de polarisation membranaire comparés aux modifications histologiques décrites par Marx et Deane ([8]) : 1, épaisseur de la zone glomérulée des surrénales (aldostérone); 2, index de granulation des cellules juxta-glomérulaires du rein; 3, polarisation membranaire de la fibre musculaire squelettique; 4, épaisseur des zones fasciculée et réticulée des surrénales (glucocorticoïdes).

un régime hyposodé. De profondes modifications apparaissent, en particulier, au niveau des surrénales ([7]), du rein ([8]) et de l'appareil juxta-glomérulaire ([9]). Or, il est curieux de constater que le décours traduisant l'évolution du phénomène membranaire se superpose à celui des variations observées par les histologistes, comme le montre le graphique de la figure 2, tracé d'après les données de Marx et Deane ([8]).

Il est difficile de rapporter l'évolution de la polarisation membranaire aux simples variations ioniques des milieux externes. C'est pourquoi nous sommes amenés à envisager de nouveau les hypothèses émises antérieurement [([2]), ([4])], à savoir que les corticoïdes, outre leur action principale au niveau du rein, joueraient également un rôle sur les propriétés membranaires de certaines cellules de l'organisme. Dans ces conditions, on pourrait attribuer la dépolarisation initiale à l'augmentation de sécrétion en glucocorticoïdes et l'hyperpolarisation à l'augmentation de sécrétion en aldostérone.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Mme P. Régondaud et de Mlle A. Brossard.

(2) J. Laplaud et Y. M. Gargouïl, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 718.

(3) Y. M. Gargouïl et J. Laplaud, *XXIIe Intern. Congr. Physiol. Sc.*, Leiden, 1962.

(4) G. Galand, M. Ildefonse, P. Régondaud et Y. M. Gargouïl, *J. Physiol.*, 55, 1963, p. 141.

(5) J. A. Luetscher et B. J. Axelrad, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med. N. Y.*, 87, 1954, p. 650.

(6) Union Agricole de la Vienne, Poitiers.

(7) P. M. Hartroft et A. B. Eisenstein, *Endocrinology*, 60, 1957, p. 641.

(8) A. J. Marx et H. W. Deane, *Endocrinology*, 73, 1963, p. 317.

(9) P. M. Hartroft et W. S. Hartroft, *J. Exp. Med.*, 102, 1955, p. 205.

(*Laboratoire de Physiologie animale,*
Faculté des Sciences, Poitiers.)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Étude des influences possibles de la vie larvaire, sur le comportement prédateur de l'adulte, chez une Guêpe Solitaire :* Liris nigra *V. d. L.* (= Notogonia pompiliformis *Pz.*) (*L'inné et l'acquis dans le comportement de l'Insecte*). Note (*) de M. **André Steiner**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

1. *Introduction : les normes moyennes d'exécution des piqûres paralysantes : cas du* Liris *paralysant des Grillons « normaux », dans des conditions « normales »*. — Une analyse du comportement prédateur de *Liris*, ayant porté sur six années de recherches, nous a conduit aux résultats principaux suivants ([1]) :

a. Les normes d'exécution des piqûres paralysantes (compte tenu des facteurs accidentels et fortuits) varient en fonction des différentes « situations » dans lesquelles peuvent se trouver la Guêpe et sa victime, le Grillon.

b. Nous avons précisé la notion d'une « situation normale, moyenne ». En ce qui concerne la Guêpe, il s'agit d'un stade bien défini des modifications internes (motivationnelles, etc.) parallèles au déroulement cyclique « moyen » des activités « nidificatrices ». Nous appelons ce stade « phase de chasse ». En ce qui concerne le Grillon, la situation « normale » est essentiellement représentée par des réactions et un comportement « normaux » en face de l'attaque de la Guêpe, à savoir : une *fuite précipitée* (aspect « qualitatif ») et une *opposition vigoureuse* (facteur « quantitatif ») aux tentatives d'appropriation de la Guêpe.

c. Dans les limites de cette situation « normale », les normes d'exécution des piqûres, dégagées statistiquement, sont remarquablement précises et constantes, en dépit de variations mineures pouvant intéresser certains paramètres des *modalités* d'exécution, mais non l'essence même du processus. Typiquement, *quatre piqûres sont infligées, en tout, à la victime; elles intéressent respectivement les trois ganglions thoraciques et le ganglion sous-œsophagien de la chaîne nerveuse ventrale du Grillon.*

2. *Normes moyennes d'exécution des piqûres paralysatrices : cas des Grillons privés de certains « territoires corporels de piqûres », par ablation expérimentale.* — En dépit des lacunes introduites par la suppression de certaines territoires de piqûres, ou de portions plus ou moins importantes du Grillon, l'organisation spatio-temporelle « normale » et la cohésion interne du thème d'exécution des piqûres successives, tendent à être maintenues par la Guêpe, conformément aux normes précédentes, dans la mesure, toutefois, où la « situation normale » est respectée par ailleurs. En particulier, les mouvements caractéristiques d'exécution de chaque piqûre continuent d'être dirigés correctement et *vers l'emplacement, où « devrait » se trouver le territoire corporel lié à ladite piqûre* (par exemple,

en avant du corps d'un Grillon décapité, chez lequel on a donc supprimé le territoire de la quatrième et dernière piqûre, à savoir le ganglion sous-œsophagien). De même, une interversion de différents territoires de piqûres ne produira pas une interversion de l'ordre « normal » d'exécution des piqûres.

a. Cas d'un Liris *n'ayant jamais été en contact avec un Grillon normal, intact, au cours de sa vie d'adulte.* — Dans ce cas encore, les normes et l'organisation habituelle du thème des piqûres successives tendent à être maintenues, de même que le comportement précédemment décrit, bien que la Guêpe n'ait jamais eu, dans sa vie antérieure, la possibilité d'entrer en contact (sensoriel) direct avec les portions corporelles supprimées.

b. Cas d'un Liris *n'ayant* jamais *été en contact avec un Grillon normal.* — Un certain nombre de *Liris* ont pu être élevés, dès l'œuf, sur des *Grillons décapités.* Devenus adultes, ces *Liris* manifestent toujours la tendance à respecter les normes habituelles et le thème organisé des piqûres successives; ainsi, ils tentent d'infliger à un Grillon décapité une piqûre vers l'emplacement où « devrait » se trouver le ganglion sous-œsophagien, *bien qu'aucun contact avec un Grillon normal, et donc avec la tête supprimée, n'ait eu lieu, à aucun moment de leur vie, tant à l'état larvaire qu'à l'état adulte.* Sur sept Guêpes « expérimentales » parvenues à maturité ovarienne, et testées à l'occasion de 33 paralysies, effectuées en situation normale, *aucune exception* à la tentative de piqûre dans le ganglion sous-œsophagien supprimé n'a pu être observée, sur Grillons décapités. Ce résultat expérimental est donc hautement significatif.

3. *Discussion, conclusion.* — *a.* Les différents résultats expérimentaux précédents montrent tout d'abord que *le « comportement paralyseur » de* Liris nigra *est organisé comme un tout* (selon une « Gestalt » complexe, pensons-nous). Les piqûres ne sont donc pas des éléments séparés et indépendants les uns des autres et déclenchées chacune exclusivement pour son compte.

b. Le maintien des normes d'exécution moyennes et de l'organisation du tout, en dépit des suppressions de territoires de piqûres souligne, pensons-nous, le *déterminisme essentiellement endogène des piqûres* et de leur organisation, celles-ci n'étant donc pas uniquement de simples réflexe. Le territoire de piqûre *permettrait* donc plus qu'il ne commanderait l'exécution de la piqûre.

c. Ce maintien des normes implique, semble-t-il, le rattachement du comportement observé à une *organisation spatio-temporelle de référence,* permettant donc les inter-et extrapolations (au sens comportemental du mot) notées en face de Grillons très incomplets.

d. Nos résultats expérimentaux semblent exclure la possibilité d'une acquisition de cette organisation spatio-temporelle de référence, au cours de la vie individuelle du *Liris* (par conditionnement, formation d'habi-

tudes, etc.) et même aussi au cours de la vie larvaire (par effet d' « imprinting » par exemple) (²). Ces résultats soulignent donc le *caractère essentiellement inné, héréditaire, « pré-formé » et « préorganisé » du « thème paralyseur »*, considéré comme un tout. L'organisation spatiotemporelle précise, constante, et spécifique de ce thème (séparée ici expérimentalement des possibilités d'acquisition individuelle) serait donc « inscrite » dans la Guêpe, c'est-à-dire dans l'espèce.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(¹) A. STEINER, *Ann. Sc. nat. Zoologie*, 4, 12ᵉ série, 1962, 126 pages.

(²) Tel qu'en décrivent Thorpe et Jones par exemple, en ce qui concerne l'influence du régime larvaire sur le régime de l'adulte chez la Guêpe *Nemeritis canescens*.

(*Laboratoire de Psychophysiologie de la Faculté des Sciences de Montpellier.*)

BIOCHIMIE. — *Incorporation préférentielle des acides gras élaïdisés en position externe des triglycérides de réserve du Porc.* Note (*) de Mlle **Claude Loriette**, M. **Alain Rerat**, Mmes **Jacqueline Clément** et **Jeanine Raulin** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Porc, comme chez le Rat, l'élaïdisation des triglycérides de réserve affecte préférentiellement la position α. Certains résultats antérieurs peuvent laisser supposer que les acides gras de forme *trans* se substituent aux acides saturés. Dans les conditions expérimentales des auteurs il ne semble pas en être ainsi puisque chez le Porc, les acides gras saturés sont localisés de préférence sur la position β des triglycérides.

Une étude précédente [(2), (3), (4)] nous a permis de constater que l'élaïdisation des triglycérides de réserve du Rat affecte de préférence les acides gras placés en position externe de la molécule. De ce fait, elle reste sans grand effet sur les acides gras situés en position interne des triglycérides quelle que soit la teneur en acides gras insaturés de forme *trans* administrés au rat et la durée expérimentale.

Dans la plupart des dépôts lipidiques animaux et notamment dans ceux du Rat, les acides gras saturés occupent préférentiellement une position externe dans la molécule des triglycérides. C'est l'inverse chez le Porc, les acides gras saturés étant situés principalement sur les positions internes des molécules. Cette constitution spéciale des triglycérides du lard nous a conduits à effectuer une étude parallèle à celle menée sur le Rat de façon à préciser si les acides gras élaïdisés prennent réellement la place des acides saturés ou s'ils occupent une position sélective dans la molécule triglycéridique.

On distribue à quatre lots homogènes de porcs (souche Large White) pesant en moyenne 25 kg, le régime de base suivant (en pour-cent du poids sec) : lait écrémé, 42; amidon, 30; cellulose, 5; mélange salin, 6; mélange vitaminique, 2; huile, 15. L'huile d'arachide de ces régimes est utilisée après un simple raffinage, ou après traitement spécial au laboratoire (chauffage sous barbotage de SO_2, nouveau raffinage pour éliminer le catalyseur d'isomérisation) de façon à porter sa teneur en acides gras de forme trans à 60 % des acides gras totaux. Par coupage de l'huile raffinée avec l'huile élaïdisée on constitue des rations dont le taux en isomères *trans* est le suivant :

Aliment A : ne renferme que des isomères *cis* (15 % d'huile raffinée).

Aliment B : renferme 3 % d'isomères *trans* (10 % d'huile raffinée + 5 % d'huile isomérisée).

Aliment C : renferme 6 % d'isomères *trans* (5 % d'huile raffinée + 10 % d'huile isomérisée).

Aliment D : renferme 9 % d'isomères *trans* (15 % d'huile isomérisée).

Dans le régime D on remplace 0,1 % d'huile élaïdisée par une quantité égale d'huile de tournesol pour pallier la déficience en acide linoléique cis-cis.

Des prélèvements de lard dorsal sont effectués sous anesthésie générale au bout de 0, 30, 71 et 113 jours d'expérience. Après extraction à froid des lipides au méthanol/chloroforme (1/2) on isole les triglycérides sur colonne d'acide silicique et l'on procède à leur lipolyse par la lipase pancréatique selon la méthode de Savary et Desnuelle ([5]), dans les conditions décrites par ailleurs ([6]). Les triglycérides du substrat, les glycérides partiels produits de la réaction sont saponifiés et leurs acides gras, ainsi que les acides gras libérés par la lipase, sont convertis en esters méthyliques par le diazométhane. On estime le pourcentage d'acides gras élaïdisés dans ces mélanges d'esters de méthyle en solution dans le sulfure de carbone en mesurant par spectrophotométrie infrarouge leur coefficient d'extinction à 10,37 μ par la méthode de la ligne de base à l'aide d'un appareil « Unicam SP 100 ».

Les résultats de cette expérience sont donnés dans le tableau suivant, dans lequel les pourcentages d'acides gras à liaisons éthyléniques de forme *trans* sont exprimés en acide élaïdique. Le dosage de ces acides gras dans les prélèvements de lard effectués avant l'expérience et dans le lot A, dont l'alimentation antérieure ne renferme pas de formes, *trans* donne des valeurs toujours inférieures à l'unité que nous ne transcrivons pas.

Pourcentages d'acides gras élaïdisés dans les triglycérides du lard et dans les produits de leur lipolyse pancréatique in vitro *après* 45 mn *d'incubation.*

TG, triglycérides du substrat; DG, diglycérides; MG, monoglycérides; AGL, acides gras libérés.

Taux d'acides gras élaïdisés du régime.	Durée de l'expérience. 30 jours.				71 jours.				113 jours.			
	TR	DG	MG	AGL	TR	DG	MG	AGL	TR	DG	MG	AGL
3 % (Série B).....	6	9	9	11	8	8	6	13	10	7	10	10
6 » » C).....	10	13	11	11	19	13	9	19	17	10	10	19
9 » » D).....	19	17	14	21	28	17	14	35	33	19	10	31

Le taux d'incorporation des acides élaïdisés dans les triglycérides du lard croît sensiblement avec le temps, principalement jusqu'à la fin du deuxième mois d'expérience. Leur répartition entre les deux positions α et α' (acides gras libérés préférentiellement pendant la première heure d'incubation par la lipase) et β (acides gras des monoglycérides résiduels) procède de la manière suivante :

— lorsque le taux d'élaïdisation des triglycérides n'excède pas 10 %, on trouve approximativement autant de formes *trans* dans les acides gras libérés par la lipase après 45 mn d'incubation que dans les monoglycérides, ce qui est le cas dans tous les prélèvements du lot B et dans le premier prélèvement (30e jour) du lot C;

— par contre, lorsque le taux d'incorporation des acides élaïdisés est plus important, comme c'est le cas dans les triglycérides de tous les autres prélèvements, les acides gras insaturés de forme *trans* se fixent préférentiellement sur les positions externes de la molécule triglycéridique, sans pour cela d'ailleurs exclure totalement ces acides gras de la position interne; en effet, si 35 % des acides gras libérés par la lipase peuvent se trouver sous forme élaïdisée (série D), les monoglycérides résiduels renferment également un taux appréciable de formes éthyléniques *trans*.

Conclusion. — Dans nos conditions expérimentales, les acides gras élaïdisés estérifient préférentiellement les alcools primaires du glycérol lorsque leur taux d'incorporation est important dans la molécule triglycéridique du lard. Ils ne prennent donc pas nécessairement la place des acides gras saturés qui, chez le Porc, estérifient principalement l'alcool secondaire du glycérol. Nous retrouvons ainsi des résultats analogues à ceux relevés dans les réserves lipidiques du rat : les acides gras éthyléniques de forme *trans* semblent avoir, chez ces deux espèces, une position externe sélective dans la molécule triglycéridique.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Danièle Saget, E. Engrand et M. T. Moine.

(2) J. Raulin et Cl. Loriette, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1152.

(3) Cl. Loriette, G. Clément et J. Raulin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2204.

(4) J. Raulin, Cl. Loriette et G. Clément, *B. B. A.*, 1963 (sous presse).

(5) P. Savary et P. Desnuelle, *B. B. A.*, 21, 1956, p. 349.

(6) J. Clément, Ph. Boucrot, Cl. Loriette et J. Raulin, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 1031.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise, Centre de Recherches Zootechniques, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise* et *Laboratoire de Physiologie, Faculté des Sciences, Dijon, Côte-d'Or.*)

ENZYMOLOGIE. — *Mise en évidence et propriétés d'un (ou plusieurs) inhibiteur(s) naturel(s) de la désoxyribonucléase neutre pancréatique.* Note (*) de MM. **Bernard Festy** et **Claude Paoletti** [1], présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'activité de la désoxyribonucléase neutre pancréatique (DNase I), déterminée par viscosimétrie et par la méthode des oligonucléotides acidosolubles, est inhibée par des extraits de plusieurs organes de rat : le foie, le cerveau et le poumon conduisent aux extraits les plus actifs.

L'activité inhibitrice du foie est thermolabile, stable dans une gamme de pH comprise entre 6 et 9, insensible à l'action de $NaIO_4$, de la RNase et de la phosphodiestérase de venin; par contre, elle disparaît sous l'effet du PCMB et de l'α-chymotrypsine et est considérablement réduite par la papaïne et la trypsine. Cette activité se retrouve dans la fraction 40-60 % S, après précipitation par $(NH_4)_2SO_4$. L'effet observé est donc dû à une ou plusieurs substances de nature protéique.

L'inhibition s'exerce au niveau de l'enzyme; elle n'est pas due à l'action d'enzymes protéolytiques sur la DNase.

La présence d'inhibiteurs naturels de DNase I a été signalée dans divers organismes supérieurs [(2) à (8)], mais, jusqu'à présent, leur étude ne s'est traduite que par des résultats assez fragmentaires.

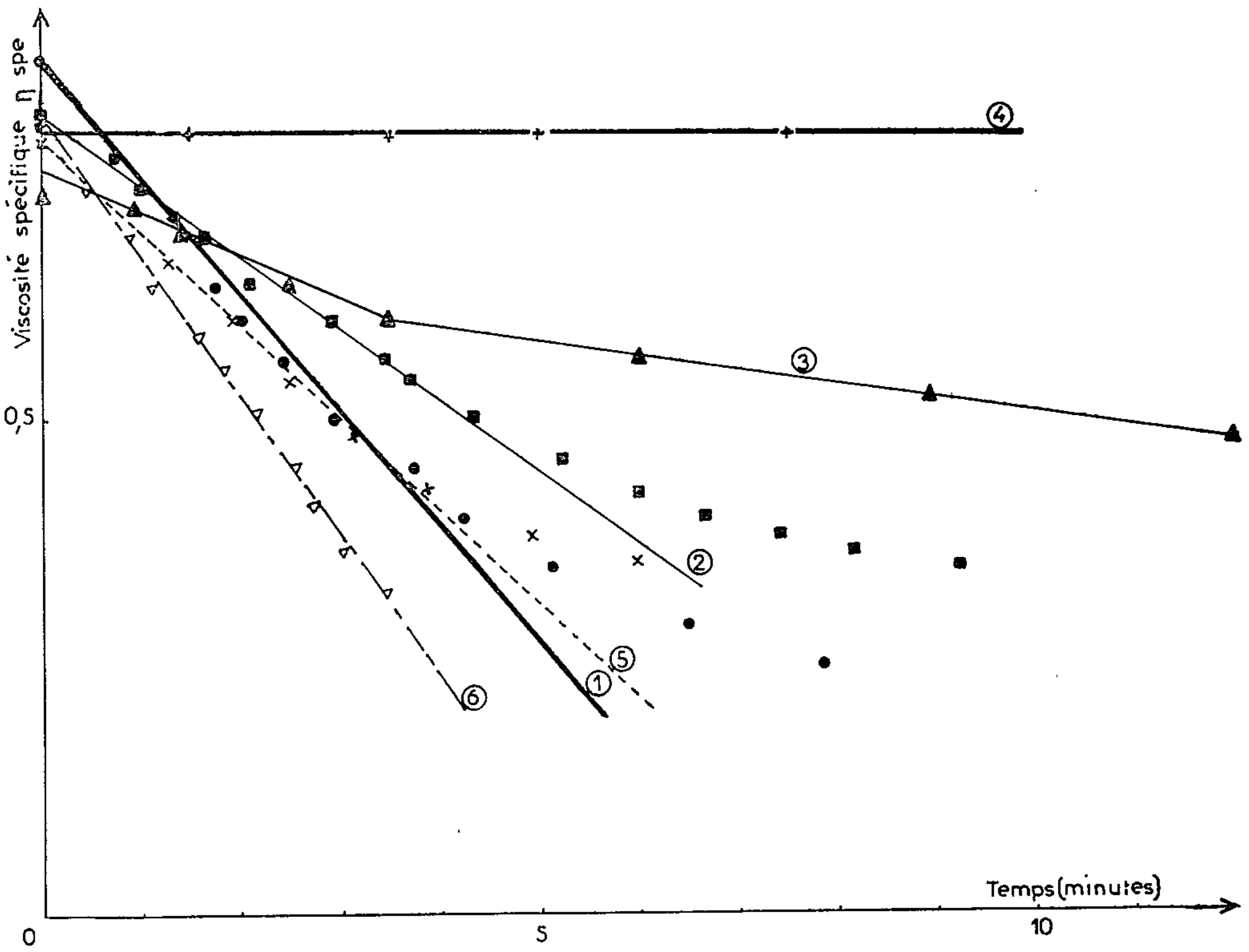
La présente Note a pour but de montrer que des extraits de divers organes du rat inhibent la DNase neutre pancréatique et de décrire quelques propriétés essentielles du (ou des) inhibiteur(s) contenus dans l'extrait de foie.

Toutes les manipulations sont effectuées en comparant les activités enzymatiques d'un système de référence (DNA par millilitre, 200 ou 1000 μg; DNase cristallisée Worthington : 0,13 μg/ml; $MgSO_4$: 20 mM; Tris-HCl : 50 mM, pH 7,5; NaCl : 140 mM) en l'absence ou en présence d'extraits tissulaires bruts ou traités, correction faite de l'activité DNasique neutre endogène faible et, généralement, négligeable.

Les activités DNasiques sont dosées soit par viscosimétrie à gradient de vitesse constant, 15 s^{-1} à 25°C, soit par détermination spectrophotométrique (Burton) des oligonucléotides acidosolubles. Les extraits essayés sont constitués par les surnageants obtenus par centrifugation à 80 000 g pendant 60 mn, de broyats dans NaCl 0,14 M de divers tissus de rat Wistar à jeun perfusé *in situ* après anesthésie par l'éther. Les concentrations de protéines tissulaires par millilitre du milieu capables de réduire de 50 % l'activité DNasique de référence peuvent être comparées entre elles et permettent d'apprécier les pouvoirs inhibiteurs de divers extraits : ainsi le foie (*fig.* 1), le cerveau, le poumon et les éléments figurés sanguins conduisent aux extraits les plus actifs; le rein, la rate et le cœur fournissent des surnageants d'activité modérée tandis que le thymus se révèle très pauvre en inhibiteur(s).

On note également, pour des concentrations de protéines hépatiques très faibles, un effet d'activation dû à des ions inorganiques ([6]).

L'interprétation de l'inhibition selon les données de Reiner ([9]) et Le Pecq et coll. ([10]) montre que celle-ci ne peut être attribuée ni à une interaction avec l'activateur Mg^{++}, ni à une complexation des protéines et du substrat, comme pour le vert de méthyle et la quinacrine ([10]); d'ailleurs l'addition de Mg^{++} (5 à 80 mM) ne modifie pas le pouvoir inhibiteur, correction faite de l'effet propre du métal sur la DNase, bien qu'il lui soit indispensable, tandis que l'addition d'extraits tissulaires reste sans effet sur la viscosité du DNA (*fig.* 1).



Inhibition de l'activité DNasique neutre pancréatique (viscosimétrie) par un extrait de foie de rat et sensibilité de l'inhibiteur.

Courbe 1 : Activité DNasique de référence (●).

Courbes 2 à 6 : Activité DNasique en présence d'extrait de foie brut [protéines (μg/ml) : 18 (■), 44 (▲) et 176 (+)], traité par l'α-chymotrypsine (×) et minéralisé (△) (équivalent en protéines : 176 μg/ml).

L'inhibition résulte donc d'une modification de la DNase qui ne peut être due à une protéolyse par les cathepsines tissulaires; en effet, lorsque des extraits agissent de 30 à 120 mn à 37°C et pH 7,5 sur le système enzymatique privé du substrat, l'inhibition n'est pas potentialisée.

L'inhibiteur ne se conserve pas plus de quelques jours à 4°C à la neutralité et quelques heures seulement à 20 ou 37°C. Par contre, sa stabilité

est bonne à 0°C et la lyophylisation permet une conservation excellente. Un traitement de 15 mn à 50°C ne modifie pratiquement pas l'activité de la préparation alors qu'elle disparaît totalement après chauffage dans les mêmes conditions à 60 et 100°C. La minéralisation (500°C) fait disparaître totalement l'activité inhibitrice (*fig.* 1). La zone de stabilité de l'inhibiteur s'étend de pH 6 à 9 avec un optimum à pH 8; par contre, l'inhibiteur est très labile en milieu acide ou très alcalin. Les expériences de dialyse à 4°C et pH 7,5 (cellophane Visking) n'ont jamais permis de montrer la présence de l'inhibiteur dans les bains; par contre, l'activité est retrouvée à l'intérieur des membranes de dialyse, compte tenu de la dénaturation progressive de l'inhibiteur en cours d'opération et des modifications de l'environnement ionique. L'inhibiteur est insensible à l'action du périodate de sodium (1 mM, pH 7,5), de la ribonucléase (50 μg/ml; phosphates, 20 mM, pH 7) et de la phosphodiestérase de venin (500 μg/ml; Tris-HCl, 20 mM, pH 8,5; $MgSO_4$, 20 mM).

Par contre, son activité disparaît totalement après contact avec le parachloromercuribenzoate de sodium (1 mM, pH 8,5) et après traitement par l'α-chymotrypsine (10 μg/ml; phosphates, 20 mM, pH 7) (*fig.* 1); elle diminue très sensiblement après action de la papaïne (200 μg/ml; phosphates, 20 mM, pH 7; cystéine, 5 mM) et de la trypsine (200 μg/ml; phosphates, 20 mM, pH 7; $CaCl_2$, 20 mM). L'activité inhibitrice se retrouve dans la fraction obtenue entre 40 et 60 % de saturation en $(NH_4)_2SO_4$; cette fraction est elle-même thermolabile et sensible à l'action peptidasique de l'α-chymotrypsine.

Cet ensemble de faits indique que l'inhibition de la DNase est due à une ou plusieurs substances de nature protéique. Les purifications en cours ont permis de concentrer déjà 20 fois environ cette (ou ces) substance(s).

Le fractionnement subcellulaire du foie de rat montre que l'(les) inhibiteur(s) est (sont) d'origine cytoplasmique et se retrouve(nt) surtout dans la fraction soluble.

L'inhibition ne se manifeste pratiquement pas vis-à-vis de la DNase acide de la rate de veau.

Ce travail a été entrepris parallèlement à celui réalisé par G. Berger et P. May, sur le plasma du rat; les résultats obtenus ([11]), complètent et confirment les nôtres.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

([1]) Ce travail a été réalisé avec la collaboration de Mlle J. Bonnafoux.

([2]) W. Dabrowska, E. J. Cooper et M. Laskowski, *J. Biol. Chem.*, 177, 1949, p. 991.

([3]) E. J. Cooper, M. L. Trautman et M. Laskowski, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 73, 1950, p. 219.

([4]) H. H. Henstell, R. I. Freedman et B. Ginsburg, *Cancer Res.*, 12, 1952, p. 341 et 346.

(5) N. B. KURNICK, L. I. SCHWARTZ, N. PARISER et S. L. LEE, *J. Clin. Invest.*, 32, 1953, p. 193.

(6) R. N. FEINSTEIN, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 733.

(7) R. M. HERRIOTT, J. H. CONNOLLY et S. GUPTA, *Nature*, 189, 1961, p. 817.

(8) U. LINDBERG, *Act. Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 898.

(9) J. M. REINER, in *Behavior of Enzyme Systems*, chap. VIII, p. 148 (édité par Burgess Publishing Company, Minneapolis).

(10) J. B. LE PECQ, J. Y. LE TALAER, B. FESTY et R. TRUHAUT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 318.

(11) G. BERGER et P. MAY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 979.

(Unité de Biochimie, Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine.)

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Recherches sur le mécanisme de transport du potassium chez l'*Escherichia coli [1]. Note (*) de MM. **Bernard Lubochinsky**, **Jean Meury** et **Joseph Stolkowski**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les variations de concentration en potassium s'effectuent dans le même sens que celles du RNA chez l'*Escherichia coli* soumis à l'action du chloramphénicol.
Au cours du jeûne glucidique les bactéries perdent du potassium; en l'absence des substances nécessaires à la synthèse des acides nucléiques et des protéines, les souches mutantes utilisées accumulent de nouveau le potassium si l'on remet à leur disposition du glucose.
La concentration utilisée pour le chloramphénicol et les expériences après jeûne permettent d'éliminer l'intervention de la synthèse des protéines dans le transport du K^+; par ailleurs, dans nos conditions d'étude après jeûne glucidique, la synthèse du RNA n'intervient pas dans le mécanisme qui aboutit à la concentration du potassium, malgré le parallélisme précédemment signalé.

Un des problèmes que pose l'étude de la perméabilité aux ions concerne la propriété qu'ont les cellules d'accumuler spécifiquement le potassium. Pour expliquer ce phénomène, on a postulé l'existence de complexes non diffusibles avec divers métabolites [[2] à [5]]. Plus récemment, on a invoqué le renouvellement des protéines [12] et celui des acides ribonucléiques [[8], [10], [11]] comme « transporteurs » possibles du potassium. Les travaux qui ont permis d'étayer ces hypothèses ont été effectués sur des tissus animaux ou végétaux. Il était intéressant de les reprendre sur les bactéries dont il existe des souches mutantes chez lesquelles on peut supprimer la synthèse des protéines ou du RNA tout en suivant les variations du K^+.

Pour agir sur le métabolisme du RNA et des protéines, nous avons eu recours à deux méthodes :

1° adjonction de chloramphénicol au milieu de culture;

2° utilisation de mutants qu'on fait jeûner et auxquels on fournit ensuite du glucose.

Nous avons utilisé des souches mutantes d'*Escherichia coli* : l'une qui exige des bases pyrimidiques pour sa croissance, c'est la souche HfrCYA 149 pyrimidine⁻ et thiamine⁻; nous la devons au Docteur Jacob de l'Institut Pasteur; l'autre qui exige des acides aminés, c'est la souche B 163, histidine⁻, méthionine⁻, leucine⁻ et streptomycine résistante; nous la devons au Docteur Lubin de Harvard (U. S. A.) [6].

On suit l'incorporation d'adénine 8-^{14}C dans la fraction acido-insoluble après filtration d'une partie aliquote sur filtre Millipore type HA, diamètre des pores 0,45 μ. La décontamination est assurée par deux lavages sur filtre au moyen d'acide perchlorique froid 0,75 N contenant 50 μg/ml d'adénine; un lavage à l'acide perchlorique puis à l'eau distillée permet ensuite de rendre négligeable l'autoabsorption. La radioactivité de chaque filtre est directement mesurée. Le K^+ total est dosé par photométrie de flamme après extraction par HNO_3, 0,1 N.

Le RNA total est dosé selon Schmidt et Thannhauser (6).

Résultats. — On ajoute le chloramphénicol (60 µg/ml) à une culture (B163) en phase exponentielle : le chloramphénicol inhibe la synthèse des protéines et stimule celle des acides nucléiques (7); 100 mn après, on lave les bactéries à deux reprises avec du milieu minéral, puis on les remet en suspension dans du milieu frais (glucosé), mais dépourvu des acides aminés indispensables. Le RNA se dégrade. Si l'on redonne du chloramphénicol à une partie de la culture en y ajoutant les substances indispensables à la synthèse du RNA, celle-ci reprend pendant un certain temps (*fig.* 1).

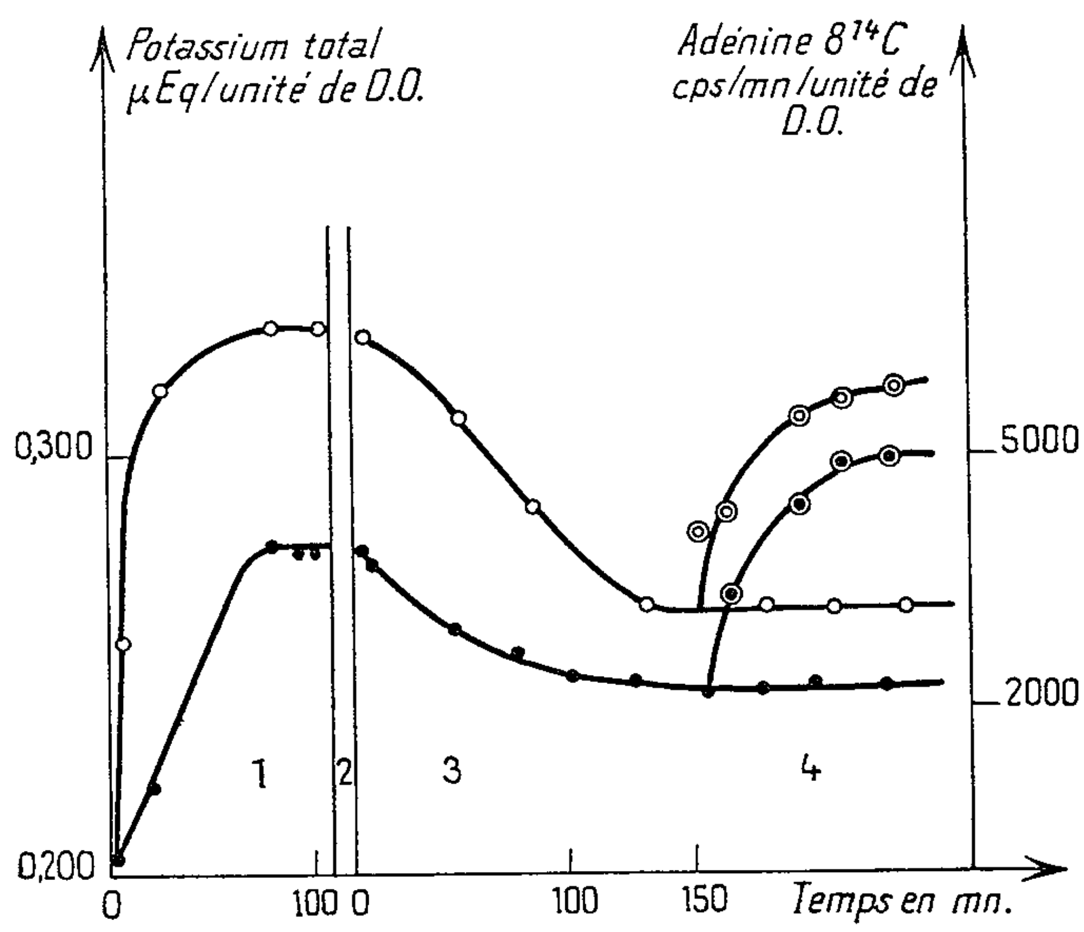


Fig. 1. — Expérience avec la souche B 163.

1. Au temps 0, addition de chloramphénicol (60µ g/ml) et d'adénine 8-^{14}C (50µg/ml; Act. Sp. 150 000 c. p. s./mn/µmole) à une suspension bactérienne, D. O. = 4, lue à 420 mµ.
2. Après 100 mn d'incubation la suspension est centrifugée, lavée, remise dans du milieu frais dépourvu des acides aminés indispensables.
3. Zone de dégradation du RNA.
4. Après 150 mn, à une partie de la suspension, addition de chloramphénicol (60 µg/ml) d'acides aminés (50 µg/ml), et d'adénine 8-^{14}C.

Potassium total — ○ — et — ◎ —
lors de la deuxième incubation en présence de chloramphénicol.
Adénine 8-^{14}C — ● — et — ⊙ —.

Les valeurs de la figure sont ramenées à la quantité de bactéries contenues dans 1 ml de suspension de D. O. égale à 1 au départ de l'expérience (environ 0,9 µl de cellules).

On constate que les variations de concentration en K^+ des cellules s'effectuent dans le même sens que celles du ^{14}C incorporé dans le RNA et le DNA synthétisés. Par contre, la synthèse des protéines, suivie par incorporation de L-leucine marquée au ^{14}C, est pratiquement négligeable.

Nous avons ensuite étudié les mouvements du K^+ dans des conditions où la synthèse de RNA est nulle; cela était d'autant plus indispensable qu'il existe une souche mutante d'*Escherichia coli* (B 207) dite « trans-

port K^+ déficient » (TRK$^-$) qui synthétise du RNA sans concentrer le potassium ([13]). Cette série d'expériences a été réalisée avec la souche pyrimidine$^-$. Un jeûne préalable sur milieu minimal (sans glucose ni bases pyrimidiques) fait diminuer la concentration en K^+ et en RNA. Après 45 mn de jeûne on ajoute du glucose : en moins de 5 mn 50 % du potassium perdu est récupéré, puis le taux de K^+ redevient normal dans la cellule bactérienne sans qu'il y ait de variation du RNA (*fig.* 2). Le même type d'expériences a été effectué sur la souche B 163; après jeûne sur milieu minimal, l'addition de glucose suffit pour restaurer le taux normal

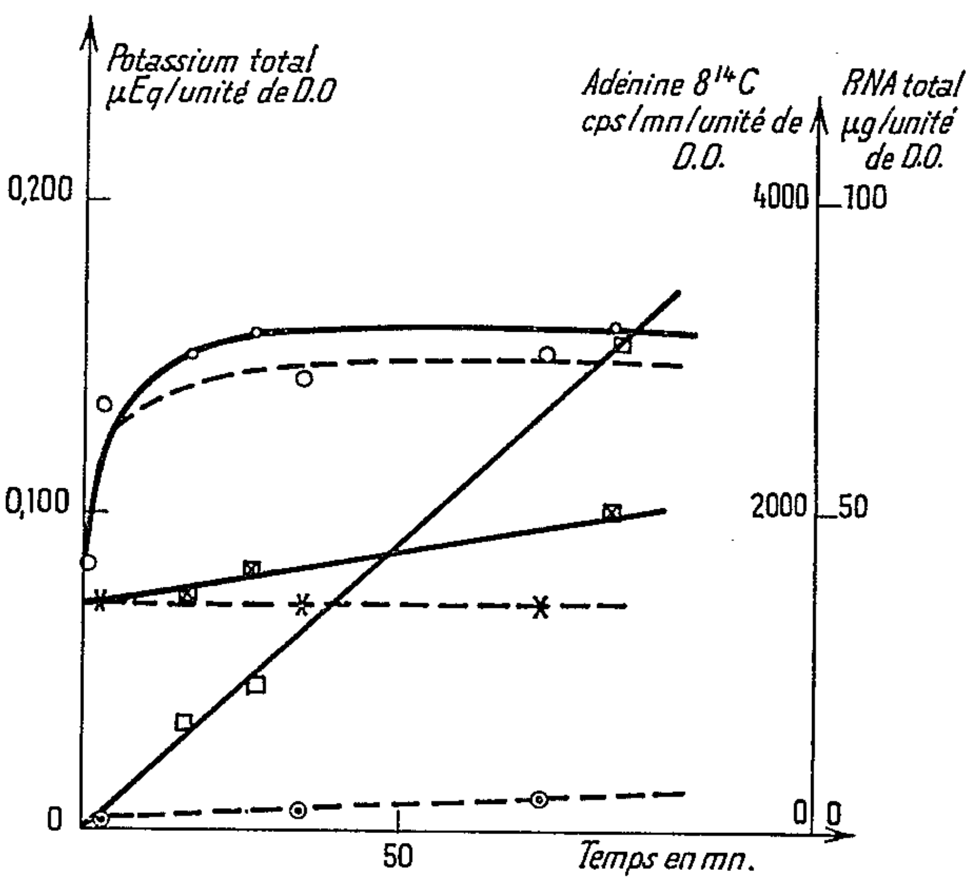


Fig. 2. — Expérience avec la souche pyrimidine$^-$.

Une culture bactérienne en phase exponentielle de croissance est centrifugée, lavée et remise en suspension dans du milieu minéral. Après un jeûne de 45 mn et nouvelle centrifugation, les bactéries sont remises en suspension dans du milieu minéral et partagées en deux séries : l'une reçoit du glucose (4 mg/ml) et les bases indispensables (uracile et cytosine : 50 μg/ml), l'autre ne reçoit que du glucose. Aux deux séries, on ajoute 50 μg/ml d'adénine 8-^{14}C.

Potassium total — ○ — et - - - ○ - - -
RNA total — ⊠ — et - - - × - - -
Adénine 8-^{14}C — □ — et - - - ⊙ - - -

Milieu complet : traits pleins. Milieu privé de bases pyrimidiques : traits pointillés.

Comme pour la figure précédente, les valeurs sont rapportées à l'unité de densité optique, cette dernière étant mesurée à chaque prise.

de potassium, bien qu'en l'absence des acides aminés indispensables il n'y ait ni synthèse de RNA (suivie à l'aide d'uracile 2-^{14}C), ni synthèse de protéines.

Nous avons ainsi dissocié la synthèse des protéines et celle du RNA du « transport » du potassium. Le parallélisme précédemment observé entre les variations du métabolisme du RNA et l'entrée du potassium dans les cellules, bien que conforme aux résultats obtenus par ailleurs et dans

d'autres conditions [(8), (10), (11)] ne traduit donc pas une relation obligatoire; le transport et l'accumulation du potassium ne sont pas directement reliés aux synthèses en question.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide financière du Commissariat à l'Énergie atomique.

(2) B. J. Coil et M. C. Slattery, *Plant Physiology*, 23, 1948, p. 425.

(3) H. Davson et J. F. Danielli, *The permeability of natural membranes*, Cambridge University Press, 1943.

(4) G. H. Green, *J. Biol. Chem.*, 91, 1931, p. 183.

(5) G. Hevesy et N. Nielsen, *Acta Physiol. Scandin.*, 2, 1941, p. 347.

(6) M. Lubin et D. Kessel, *Bioch. Biophys. Acta*, 2, 1960, p. 249-255.

(7) F. C. Neidhart et F. Gros, *Bioch. Biophys. Acta*, 25, 1957, p. 513.

(8) A. Reinberg et J. Stolkowski, *Ann. Endocrin.*, Paris, 22, 1961, p. 481.

(9) G. Schmidt et S. J. Thannhauser, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 83-89.

(10) J. Stolkowski et A. Reinberg, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2420; et 248, 1959, p. 2400.

(11) J. Stolkowski, A. Reinberg et B. Lubochinsky, *J. Physiol.*, Paris (sous presse).

(12) J. F. Sutcliffe, *Nature*, 188, 1960, p. 294-297.

(13) Au cours d'expériences préliminaires, non publiées, nous avons constaté que la mutation ne porte pas, en réalité, sur le système transporteur de potassium : celui-ci fonctionne et le potassium entre normalement dans la bactérie; mais la cellule retient moins bien le potassium que la souche d'origine.

(*Laboratoire de Physiologie chimique,*
1, *rue Guy-de-la-Brosse, Paris,* 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La répartition des diverses fractions d'acide ribonucléique dans les noyaux d'un hépatome ascitique et du foie de Rat.* Note (*) de Mlle **Marguerite Wintzerith**, Mmes **Nicole Klein-Pete**, **Irène Lipovski-de Lapparent**, **Liba Mandel** et M. **Paul Mandel**, présentée par M. René Fabre.

La fraction d'acide ribonucléique (RNA) liée à l'acide désoxyribonucléique (DNA) est plus abondante dans le noyau du foie que dans l'hépatome de Zajdela. A l'opposé, dans ce dernier, le taux de RNA du suc nucléaire est plus élevé. Les faits constatés sont interprétés comme un ajustement de la synthèse de RNA à la dédifférentiation morphologique et fonctionnelle et au pouvoir de prolifération qui caractérisent la cellule cancéreuse.

Dans le cadre des recherches sur la régulation de la synthèse de RNA dans les cellules normales et tumorales homologues, nous avons étudié antérieurement la répartition des diverses fractions de RNA dans les particules subcellulaires du foie normal et de l'hépatome de Zajdela [(1), (2)]. Dans la présente Note nous complétons nos résultats en analysant la distribution de RNA dans les divers compartiments du noyau cellulaire du foie normal et du même hépatome. Cet hépatome présente un intérêt particulier car il a encore gardé certaines caractéristiques morphologiques des cellules hépatiques (3) contrairement à ce qu'on trouve dans les tumeurs ascitiques habituelles.

Nos essais ont porté sur 35 rats témoins et 36 rats porteurs de la tumeur. Cinq à six jours après l'inoculation de 0,5 ml de liquide ascitique contenant l'hépatome, les cellules tumorales sont recueillies et lavées selon une technique exposée ailleurs (4). L'isolement des noyaux a été effectué selon la technique de Chauveau (5) que nous avons modifiée, compte tenu de la méthode décrite par Zalta et coll. (6) qui utilisent divers détergents, nécessaires à la libération des noyaux de cellules ascitiques de toutes traces de cytoplasme. Nous avons gardé le milieu hypertonique conseillé par Chauveau pour éviter les fuites du RNA nucléaire. Dans chacun des essais on a utilisé 40 à 50 g de foie ou des cellules ascitiques provenant de 8 à 10 animaux.

Le foie est homogénéisé dans un appareil de Potter ou l'homogénéiseur de Chauveau en présence de 15 à 20 vol de saccharose 2,2 M contenant 0,001 M de $CaCl_2$. Après l'homogénéisation on ajoute 1/10 du volume d'une solution aqueuse à 1 % de nonyl-phénol-polyoxyéthylène à 6 mol d'oxyde d'éthylène (cémulsol NPT 6). Pour les cellules d'ascite on procède à un broyage supplémentaire de courte durée à l'ultra-turrax. Le culot des noyaux est récupéré après centrifugation de 50 mn à 30 000 tours, Rotor 30 Spinco L et repris dans du saccharose 2,2 M, 0,001 M $CaCl_2$ auquel on ajoute 1/10 de volume de nonyl-phénol-polyoxyéthylène à 1,5 % (cemulsol NPT 12) sous agitation cons-

tante. La suspension ainsi obtenue est broyée à l'ultra-turrax par fraction de 6 ml sous contrôle microscopique. Les noyaux hépatiques se libèrent à l'état pur plus rapidement que les cellules ascitiques. Les noyaux sont encore repris par le saccharose 2,2 M, 0,001 M de $CaCl_2$ et recentrifugés.

Le fractionnement des noyaux purs contenus dans le culot s'effectue selon la technique de Revel [7], elle-même dérivée de celle d'Allfrey et Mirsky [8]. On procède successivement à une extraction avec 10 ml de tris pH 7,6 0,01 M contenant 4 μg de polyvinylsulfate (PVS) par millilitre, puis avec 10 ml de tris à pH 7,6 0,5 M, 0,003 M $CaCl_2$.

Après une centrifugation de 5 000 t/mn pendant 10 mn, on sépare le surnageant contenant le suc nucléaire soit le RNA soluble et le RNA ribosomal; le culot est constitué par la fraction chromosomique que nous désignons par le terme RNA-DNA ainsi que les nucléoles. La fraction RNA-DNA est extraite à 0° par du NaCl M contenant du PVS et séparée des nucléoles par centrifugation. Les nucléoprotéines nucléolaires sont reprises avec 6-8 ml de tris 0,01 M, pH 7,6 contenant 2 % de dodécylsulfate + 0,5 % de naphtalènedisulfonate de sodium et traitées par du phénol à 90° contenant 0,1 % d'hydroxyquinoléine, soit à 0° en présence d'urée 4 M, soit en chauffant à 65° pendant 3 mn selon Scherrer et coll. [9]. La phase phénolique est lavée avec une solution de tris enrichie en dodécylsulfate PVS et naphtalènedisulfonate de sodium comme précédemment. Les phases aqueuses réunies fournissent le RNA nucléolaire 1, l'interphase, le RNA nucléolaire 2. De cette dernière le phénol est éliminé par un mélange d'alcool-éther (4; 1). Toutes les fractions de RNA obtenues : suc nucléaire, RNA nucléolaire 1 et 2 et la fraction chromosomique RNA-DNA sont traitées par l'acide trichloracétique, délipidées, hydrolysées en milieu alcalin selon la méthode de Schmidt et Thannhauser [10] modifiée, en usage dans notre laboratoire [11].

Les résultats de nos essais sont consignés dans le tableau ci-contre.

Répartition moyenne du RNA dans les différentes fractions nucléaires des noyaux cellulaires du foie et de l'hépatome de Zajdela.

	Nombre.	RNA du suc nucléaire (RNA soluble + RNA ribosomal).	RNA lié à DNA (RNA — DNA).	RNA nucléolaire 1.	RNA nucléolaire 2.
Foie..........	5	30,5 ± (2,7)	32,1 ± 3,2	32,2 ± 1,6	5,2 ± 3,0
Ascite.........	6	51,3 ± (7,5)	19,3 ± 6,5	27,5 ± 6,9	1,9 ± 0,4
Significance.....	-	$p < 0,01$	$p < 0,01$	$p > 0,1$	$p < 0,05$

Les nombres expriment les valeurs moyennes de molécules de RNA pour 100 molécules de RNA du noyau total.

Il en ressort qu'il existe une différence notable dans la répartition des RNA dans les deux types de noyaux examinés. Le taux de RNA de la fraction RNA liée au DNA est significativement plus élevé dans le foie alors que le RNA du suc nucléaire est plus abondant dans l'hépatome.

En ce qui concerne le RNA nucléaire les valeurs moyennes sont voisines pour les deux types de cellules analysées.

Quant à la signification de nos résultats, une hypothèse peut être formulée compte tenu des caractéristiques des cellules ascitiques et en particulier de leur dédifférentiation et de leur pouvoir de prolifération. Il semble en effet judicieux d'expliquer la présence de plus faibles quantités de RNA liées au DNA dans l'hépatome par le fait qu'à l'état stationnaire le nombre des divers RNA messagers est inférieur dans la tumeur. Il est bien établi que cette dernière perd un certain nombre de fonctions métaboliques et une partie de l'équipement enzymatique qui existe dans les cellules normales homologues. De même il paraît logique de trouver dans les noyaux des cellules tumorales à prolifération rapide, un taux plus élevé de RNA ribosomal et de RNA soluble qui représentent, soit les précurseurs du RNA cytoplasmique, soit même le futur RNA cytoplasmique des cellules. Rappelons en effet que le RNA ribosomal à lui seul constitue plus de 50 % du RNA total des tissus. Il s'agirait donc dans les deux cas d'un ajustement de la biosynthèse du RNA aux caractéristiques des cellules hépatiques normales hautement différenciées et des cellules tumorales dédifférenciées, à pouvoir de prolifération intense. L'existence dans l'hépatome d'un taux plus faible de RNA attaché au DNA source du RNA messager est en bon accord avec la constatation d'une activité polymérasique plus faible dans la tumeur ([12]). L'analyse plus précise de la structure et de l'activité biologique des RNA analysés dans les noyaux des cellules du foie et de l'hépatome fait l'objet d'un travail en cours.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

([1]) P. MANDEL, N. KLEIN, M. WINTZERITH, L. MANDEL et A. LIPOVSKI, *Ve Congr. Intern. Biochim.*, Moscou, 1961, résumé des Communications, p. 75, n° 3-64-1222.

([2]) P. MANDEL, *Colloque franco-soviétique sur la biologie de la cellule cancéreuse*, Moscou, 1962.

([3]) F. ZAJDELA, *Colloque franco-soviétique sur la biologie de la cellule cancéreuse*, Moscou, 1962.

([4]) M. WINTZERITH, N. KLEIN-PETE et L. MANDEL, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 2114.

([5]) J. CHAUVEAU, Y. MOULE et C. ROUILLER, *Exptl. Cell Research*, 11, 1956, p. 317.

([6]) J. P. ZALTA, R. ROZENCWAJG, N. CARASSO et P. FAVARD, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 412.

([7]) M. REVEL, *Thèse d'État de Doctorat ès sciences*, Strasbourg, 1963, 105 pages.

([8]) V. G. ALLFREY et A. E. MIRSKY, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 43, 1957, p. 589.

([9]) K. SCHERRER et J. E. DARNELL, *Biochem. Biophys. Res. Communic.*, 7, 1962, p. 486.

([10]) G. SCHMIDT et S. J. THANNHAUSER, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 83.

([11]) M. WINTZERITH, L. MANDEL et P. MANDEL, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 2199.

([12]) N. KLEIN-PETE, M. WINTZERITH, P. MANDEL et L. MANDEL (non publié).

(Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine et Applications biologiques du Centre de Recherches nucléaires, Strasbourg.)

PHARMACOLOGIE. — *Sur l'activité hypotensive et sympathicolytique de l'α-isoyohimbine de Witkop.* Note (*) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

Le traitement par l'hydrogène et en présence de noir de palladium d'une solution d'apoyohimbine dans l'acide acétique à 50 % a donné à Witkop une substance nouvelle de formule $C_{21}H_{24}O_2N_2.2H_2O$. De cette substance qu'il a désignée sous le nom d'α-isoyohimbine, il a bien voulu nous abandonner la petite quantité nécessaire à la mise en évidence de quelques-unes de ses propriétés pharmacologiques.

Dans une première expérience nous avons enregistré les modifications de la pression artérielle et du volume du rein produites par l'adrénaline avant et après traitement par des doses croissantes d'α-isoyohimbine.

Figure 1 :

1. Adrénaline : 0,0075 mg. La pression artérielle passe de 182 à 235 et 165 mm de mercure; l'hypertension maximale est donc de 53 mm de mercure.
2. α-isoyohimbine : 0,02 mg/kg. P. A. : 165, 171, 157, 159 et 157 mm de mercure. Hypotension maximale de 8 mm de mercure.
3. Adrénaline : 0,0075 mg. P. A. : 157, 210 et 166 mm de mercure. Hypertension maximale de 53 mm de mercure. Vasoconstriction rénale déjà diminuée.
4. α-isoyohimbine : 0,04 mg/kg. P. A. : 166, 168 et 160 mm de mercure. Hypotension maximale de 6 mm de mercure.
5. Adrénaline : 0,0075 mg. P. A. : 160, 210 et 173 mm de mercure. Hypertension maximale de 50 mm de mercure. Vasoconstriction rénale très diminuée.
6. α-isoyohimbine : 0,10 mg/kg. P. A. : 173, 174, 165, 168, 163 et 165 mm de mercure. Hypotension maximale de 10 mm de mercure.
7. Adrénaline : 0,0075 mg. P. A. : 164, 205, 203, 211 et 172 mm de mercure. Hypertension maximale de 47 mm de mercure. Vasoconstriction rénale presque totalement abolie.
8. α-isoyohimbine : 0,20 mg/kg. P. A. : 172, 174, 172, 176 et 162 mm de mercure. Hypotension maximale de 10 mm de mercure.
9. Adrénaline : 0,0075 mg. P. A. : 162, 196 et 177 mm de mercure. Hypertension maximale de 34 mm de mercure. Vasoconstriction rénale apparente supprimée.

Figure 2 :

10. α-isoyohimbine : 0,5 mg/kg. P. A. : 176, 172, 176, 161 et 163 mm de mercure. Hypotension maximale de 15 mm de mercure.

11. Adrénaline : 0,0075 mg. P. A. : 179, 198, 158 et 175 mm de mercure. L'aire d'hypotension qui est au total de 241 mm² l'emporte fortement sur celle de l'hypertension initiale qui n'est que de 35 mm²; il y a ici inversion de l'hypertension adrénalinique conforme à notre définition de ce phénomène. Faible vasoconstriction rénale.
12. α-isoyohimbine : 1 mg/kg. P. A. : 175, 179, 171 et 174 mm de mercure. Hypotension maximale de 4 mm de mercure.
13. Adrénaline : 0,0075 mg. P. A. : 174, 178, 125, 152, 141 et 165 mm de mercure. Hypotension maximale de 49 mm de mercure. Inversion plus marquée que la précédente. Abolition totale de la vasoconstriction rénale initiale.
14. Adrénaline : 0,015 mg. P. A. : 166, 172, 143, 171 et 160 mm de mercure. L'hypotension maximale n'atteint plus que 23 mm de mercure. L'inversion se manifeste encore, mais elle est déjà très réduite.
15. Adrénaline : 0,030 mg. P. A. : 160, 216, 153 et 156 mm de mercure. L'hypertension maximale est de 56 mm de mercure. L'hypotension secondaire maximale n'est que de 7 mm de mercure. Réapparition d'une faible vasoconstriction rénale.
16. Adrénaline : 0,060 mg. P. A. : 156, 244 et 152 mm de mercure. Hypertension maximale de 88 mm de mercure. Hypotension secondaire maximale de 4 mm de mercure. Bien que l'hypertension dépasse fortement celle que l'adrénaline avait produite initialement, elle s'accompagne d'une vasoconstriction rénale moins forte que celle qui avait suivi la première injection d'adrénaline.

Dans une deuxième expérience l'inversion a été également obtenue après injection de 0,02 + 0,04 + 0,10 + 0,20 + 0,40 mg, soit au total 0,76 mg/kg d'α-isoyohimbine. On peut conclure de nos expériences que la dose sympathicolytique moyenne de l'α-isoyohimbine est de 0,76 mg/kg, donc est un peu plus de deux fois supérieure à celle de la yohimbine (0,30 mg/kg).

Quant à l'action hypotensive de l'α-isoyohimbine, elle paraît être plus faible que celle de la yohimbine.

Explication des figures.

Fig. 1. — Chien de 7 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg), bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle. 1re ligne : temps en secondes; 2e et 4e lignes : oncogramme; 3e et 5e lignes : tensiogramme. On a injecté dans la saphène en 1, 3, 5, 7 et 9, 0,0075 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst; en 2, 0,014 mg; en 4, 0,028 mg; en 6, 0,70 mg; en 8, 1,40 mg d'α-isoyohimbine en solution dans l'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique. Tracé réduit de moitié.

Fig. 2. — Suite de la figure 1. On a injecté dans la saphène en 11 et 13, 0,0075 mg; en 14, 0,015 mg; en 15, 0,030 mg; en 16, 0,060 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst; en 10, 2,80 mg et en 12, 7 mg d'α-isoyohimbine en solution dans l'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique. Tracé réduit de moitié.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

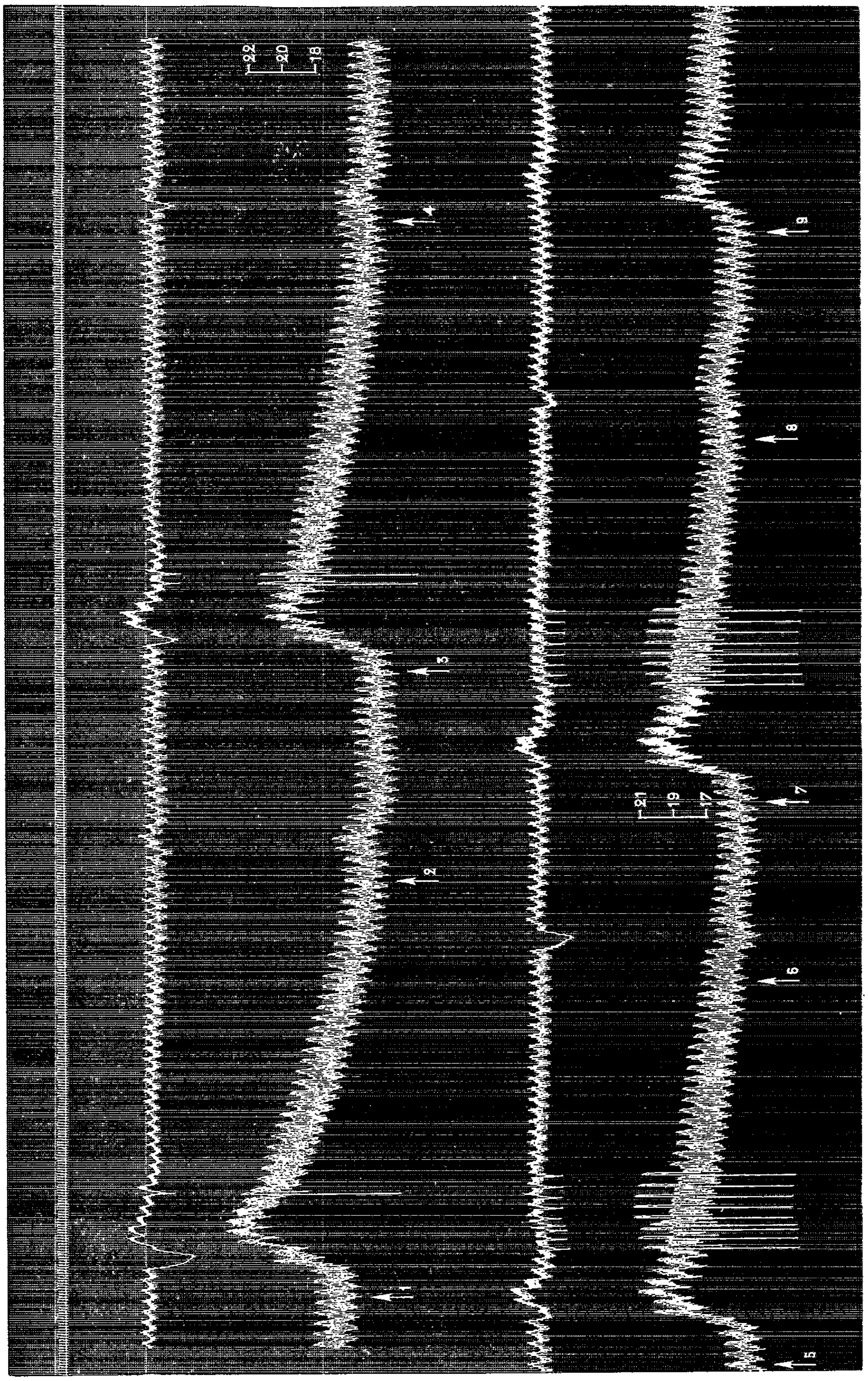


Fig. 1.

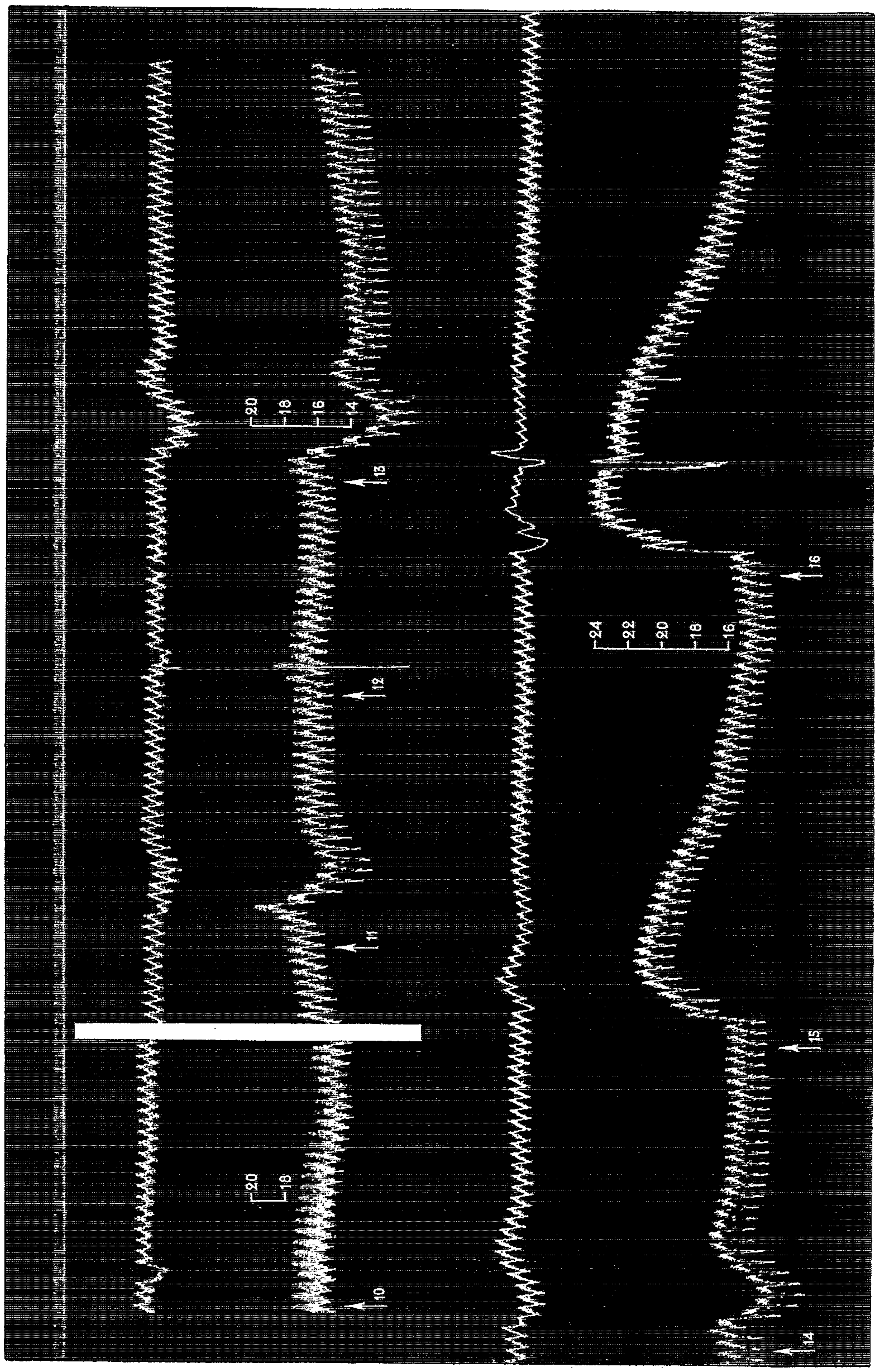


Fig. 2.

MICROBIOLOGIE. — *Déplacement de « spores » bactériennes : chez* Spirillum præclarum *et au cours de leur libération.* Note (*) de Mlle **Berthe Delaporte** ([1]), présentée par M. Maurice Lemoigne.

Chez un *Spirillum præclarum* la spore, légèrement courbée, a été vue tourner sur elle-même en présentant à certains moments sa courbure contraire à celle du corps du Spirille. Des photos des aspects successifs ont été prises. Chez certains grands bacilles a été vue sur la paroi, à quelquefois 5 à 15 μ de la spore, une ouverture de 6 à 8 μ. La spore s'avance vers cette ouverture et passe en introduisant un pôle en avant.

Nous avons récemment signalé ([2]) l'existence, chez de grands Bacilles bisporés [*Bacillus camptospora* et *B. enterothrix* Collin ([3])], d'une « spore » se déplaçant rapidement, en quelques secondes, entre le pôle, sa place normale, et l'autre « spore » ([4]). Ce trajet, qui est en général de 30 à 60 μ, peut être observé plusieurs dizaines de fois de suite. Cette « spore » marque souvent des temps d'arrêt plus ou moins longs, en un point quelconque. Les bactéries dont il s'agit vivent dans l'intestin des têtards de divers Batraciens et y sont parfois relativement abondantes.

Au cours de ces observations nous avons remarqué, une fois ([5]), chez un *Spirillum præclarum* Collin ([3]) un phénomène singulier. Le *Sp. præclarum* est un grand Spirille d'environ 3 à 5×30 à 75 μ, parfois 100 μ de long, formant une « spore » ([6]) près d'une de ses extrémités. Cette spore est grande (3 à 5×9 à 12 μ), généralement ovoïde quand elle est mûre, mais assez souvent un peu courbée, épousant la courbure hélicoïdale du spirille au cours de sa formation (elle peut mesurer alors jusqu'à 17 μ de long). Les figures 13 à 15 montrent trois exemplaires de ces spirilles. Sur la figure 13, spirille ayant 4,6×70,0 μ, la spore (3,0×9,2 μ) n'est pas complètement mûre, elle est à peine réfringente; les figures 14 et 15 ont des spores fortement réfringentes (*fig.* 14 : 4,4×64,6 μ à spore de 4,4×10,0 μ; *fig.* 15 : petit exemplaire de 2,6×40,0 μ à spore de 2,6×5,4 μ appartenant à une espèce voisine que nous décrirons bientôt).

Toutes les spores courbées que nous avons vues avaient toujours la même courbure que celle du corps du spirille. Mais, le 28 juin 1962, nous avons remarqué un de ces spirilles, ayant 5,5×70,0 μ, avec une spore courbe de 3,3×11,1 μ qui tournait sur elle-même en présentant à certains moments sa courbure contraire à la courbure du corps du spirille. Après quelques minutes d'observation pendant lesquelles la spore a fait plusieurs tours sur elle-même, nous avons pris 22 photographies (*fig.* 1 à 12), mais dès la 13e, la spore a commencé à subir de fortes altérations qui ont abouti à sa lyse. Cette lyse a eu lieu par un processus analogue à celui que nous avions observé chez *B. camptospora* et *B. enterothrix* au cours de la prise de séries de photographies. En tournant sur elle-même la spore, d'abord courbée comme la courbure du spirille, avait pris des formes

légèrement en S, puis en haricot à l'inverse de la courbure du spirille, etc. Le début de son altération a consisté en un allongement (*fig.* 7 à 12) progressif; il a semblé que certaines substances sortaient de la spore : elles formaient une sorte d'appendice s'allongeant peu à peu (*fig.* 12 : spore de 13,3 μ avec appendice en doigt de gant de 6,3 μ). Pendant ce processus, la spore s'est rapprochée du pôle.

Ce phénomène doit être très rare et est en tout cas difficile à trouver car nous ne l'avons vu qu'une seule fois. Il faut, naturellement, que la spore ait une forme courbe pour qu'on puisse le constater. Ce comportement est certainement à rapprocher de ce que nous avons vu chez les grands Bacilles [2]; c'est pourquoi nous croyons bon de le signaler. Chez ces derniers la rotation autour du grand axe était accompagnée d'un déplacement en longueur.

Un autre exemple de déplacement de la spore, que nous avons observé plusieurs fois, est celui qui a lieu dans certains cas, lors de la libération de la spore par la bactérie sporogène. C'est un phénomène que nous n'avons jamais constaté chez des bactéries étroites (moins de 2 à 3 μ), même longues (plusieurs dizaines de microns). Chez ces dernières il se produit une déchirure de la paroi au niveau même de la spore; il y a souvent une légère pliure de la bactérie sporogène, dont le protoplasme a disparu en grande partie par dégénérescence et lyse et dont la paroi semble flasque; la spore se trouve libérée en cet endroit même. Mais dans plusieurs autres cas, chez des bactéries plus larges (3 à 6 μ de largeur) et de plusieurs dizaines de microns de longueur, nous avons constaté,

Explications des Figures.

(Photographies prises sur le vivant)

Fig. 1 à 12. — *Spirillum præclarum* (G × 900). Photos successives prises au cours du déplacement de la spore tournant sur elle-même. Explications dans le texte. 1 à 3 : la spore continue sa rotation jusqu'à une courbure contraire à la courbure du spirille; 4 et 5 : retournement jusqu'à courbure comme celle du spirille; 7 à 12 : allongement de la spore et expulsion de substance paraissant former un appendice en forme de doigt de gant.

Fig. 13. — *Sp. præclarum* (G × 1300) ayant 4,6 × 70,0 μ avec spore de 3,0 × 9,2 μ non complètement mûre.

Fig. 14. — *Sp. præclarum* (G × 1300) ayant 4,4 × 64,6 μ avec spore mûre de 4,4 × 10,0 μ.

Fig. 15. — Spirille (G × 1300) ayant 2,6 × 40,0 μ à spore de 2,6 × 5,4 μ, mûre.

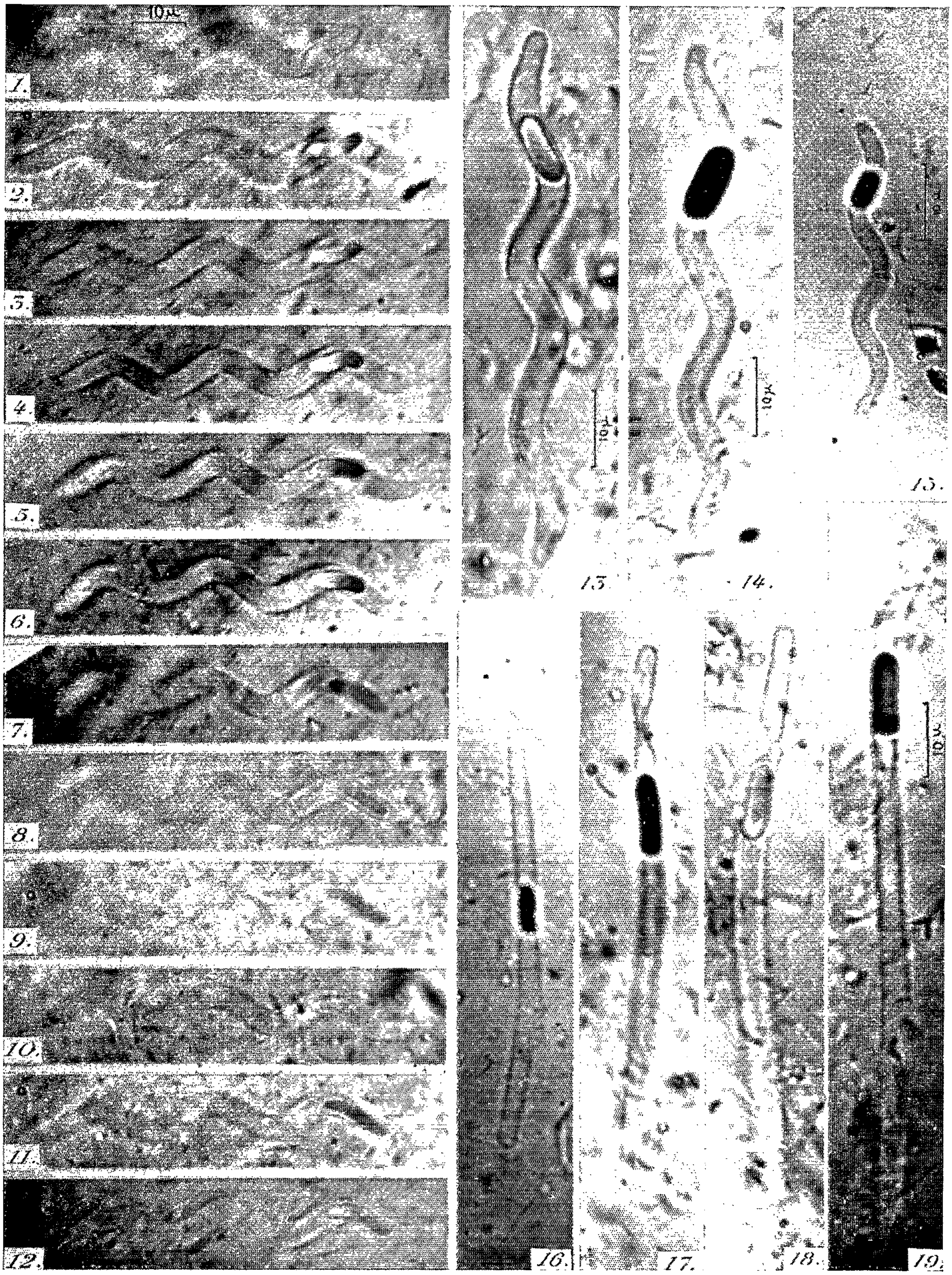
Fig. 16 à 19. — Divers bacilles (G × 1220).

Fig. 16. — Grand bacille de 2,8 × 59 μ, probablement *B. enterothrix*, à spore de 2,5 × 6,6 μ et ouverture de 8 μ de hauteur située à 14 μ de la spore.

Fig. 17. — Grand bacille de 3,0 × 86 μ, probablement *B. enterothrix*, à spore de 2,9 × 10,8 μ et ouverture de 6,5 μ de hauteur située au-dessus de la spore.

Fig. 18. — Grand bacille de 4,3 × 98 μ, presque entièrement visible sur la photo, à spore de 4,0 × 10,7 μ, à ouverture de 6,5 μ de hauteur située juste au-dessus de la spore.

Fig. 19. — Grand bacille de 4,0 × 90 μ, probablement *B. enterothrix*, à spore de 4,0 × 11,5 μ avec deux ouvertures, l'une de 8 μ de hauteur située à 8 μ de la spore et l'autre de 13 μ de hauteur située à 40 μ de la première.


10 μ
1.
2.
3.
4.
5.
6.
7.
8.
9.
10.
11.
12.
13.
14.
15.
16.
17.
18.
19.

dans la paroi de la bactérie sporogène, à une distance de 5 à 15 μ de la spore, une ouverture de diamètre nettement moins grande que la longueur de la spore. Nous avons vu alors la spore s'approcher de cette ouverture à une vitesse relativement assez rapide, introduire un de ses pôles par l'ouverture et sortir assez rapidement. Quel est le mécanisme de ce phénomène ? Nous l'ignorons. Il ne semble pas être provoqué par la paroi de la bactérie sporogène.

Les photos 16 à 19 montrent des exemples de ces cas. Dimensions en microns.

N°	Hauteur de l'ouverture.	Distance du centre de l'ouverture au pôle de la spore.	Dimensions de la spore.	Dimensions de la bactérie.
16........	8,2	13,9	2,5 × 6,6	2,8 × 58,2
17........	6,5	6,6	2,9 × 10,8	3,0 × 86.
18........	6,5	3,3	3,9 × 10,7	4,3 × 90 environ
19........	8.	8,2	4,0 × 11,5	4,0 × 98.

Cette dernière a une seconde ouverture de 13 μ de hauteur située à 40 μ de la première, sans spore voisine : peut-être est-ce une ouverture par laquelle la seconde spore est déjà passée, ce qui pourrait expliquer son diamètre un peu plus grand. Nous n'avons pas eu l'occasion de mesurer la hauteur d'ouvertures après sortie de la spore.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Anne-Marie Wyssmann.

(2) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1414.

(3) B. Collin, *Arch. Zool. exper.*, N. et R., 51, 1913, p. 59.

(4) Nous croyons que ce sont des spores véritables, bien que nous n'ayons pu en observer la thermorésistance ni la composition chimique. Elles sont libérées dans le milieu extérieur après dégénérescence de la bactérie sporogène.

(5) La préparation a été faite dans les mêmes conditions que lors des expériences décrites dans la Note précédente : une goutte du contenu de l'ampoule cæcale de têtard (*Alytes obstetricans* Laur.) a été mise sur lame, avec une goutte d'eau du robinet, recouverte d'une lamelle et examinée au microscope à l'immersion avec un grossissement d'environ × 600.

(6) Nous faisons, pour la « spore » de ce spirille, les mêmes réserves que pour les « spores » de *B. camptospora* et *B. enterothrix*.

(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.)

BACTÉRIOLOGIE. — *Recherches sur l'alginolyse bactérienne anaérobie.* Note (*) de Mme **Cécile Billy**, présentée par M. André-Romain Prévot.

L'alginolyse bactérienne aérobie est bien connue et a suscité déjà de très nombreux travaux. Par contre l'alginolyse bactérienne anaérobie n'a jamais été étudiée — ce qui tient essentiellement à la difficulté technique de son étude, — difficulté qui a conduit à l'ignorance totale actuelle de son existence ou de sa non-existence.

Or, l'alginolyse bactérienne tient une place importante dans les phénomènes biotelluriques puisqu'elle constitue l'un des aspects du cycle du carbone dans le sol et dans les eaux. En effet les Phéophycées sont considérées comme représentant environ 40 % de la totalité des Algues marines, l'algine, sous forme d'acide alginique ou d'alginates constituant 20 à 30 % de la matière organique de ces Algues brunes [Waksman ([3])]. Par ailleurs nous savons maintenant que des bactéries du sol et des eaux douces possèdent un système alginolytique dont l'activité *in vitro* est indiscutable; par conséquent l'alginolyse bactérienne n'est pas *a priori* une fonction exclusivement marine. C'est pourquoi nous avons mené notre recherche d'une éventuelle alginolyse bactérienne anaérobie, parallèlement dans le milieu marin et dans le milieu terrestre.

C'est ainsi que les recherches dont nous donnons ici un court résumé se sont réalisées d'une part avec une vase marine noire recueillie à marée basse sur la plage de Wimereux et d'autre part avec une vase d'eau douce en provenance de Pavie (Italie). Les critères de la dégradation de l'algine ont été :

1° la liquéfaction de gels d'alginate mesurée au viscosimètre;

2° la mesure pondérale des taux de dégradation (après précipitation à l'alcool de l'algine résiduelle);

3° l'activité enzymatique des filtrats de culture sur des substrats spécifiques;

4° la chromatographie des uronides libérés au cours de la dégradation.

1. *Vase marine noire.* — Les nombreux cations divalents de l'eau de mer avec laquelle nous préparons les milieux à l'algine, précipitent celle-ci; nous avons supprimé cet inconvénient en utilisant un tampon diphosphate et obtenu ainsi des gels stables, qui, ensemencés avec une trace de cette boue noire, sont rapidement liquéfiés en anaérobiose, prouvant ainsi l'existence de l'alginolyse bactérienne anaérobie, contrôlée par les trois autres critères susdits.

Nous avons étudié ce phénomène en préparant des géloses profondes à l'eau de mer additionnées de sel de Mohr et contenant 1 % d'acide alginique. Il s'y développe des colonies noires formées de bactéries anaérobies liquéfiant rapidement les gels d'alginate. L'analyse bactériologique des colonies

noires a montré qu'elles étaient formées par deux espèces associées : 1° un Vibrion anaérobie sulfatoréducteur répondant à l'espèce *Desulfovibrio desulfuricans*; 2° un bâtonnet mobile sporulé Gram-positif répondant au genre *Clostridium.* Le Vibrion sulfatoréducteur a pu être facilement isolé sur le milieu de Zobell ([4]) et nous avons pu ainsi constater sur gel d'alginate qu'il n'est absolument pas alginolytique. Au contraire le *Clostridium* a pu être isolé en culture pure sur un gel d'alginate préparé avec de l'eau distillée où il effectue une dégradation du gel se traduisant par la production de gaz et d'acide, mais n'allant pas jusqu'à la liquéfaction. Mais comme ce *Clostridium* ne croît pas sur les milieux usuels, nous n'avons pas encore pu étudier ses caractères biochimiques et par conséquent pas encore pu le déterminer.

2. *Vase d'eau douce.* — Par le même procédé nous avons pu retrouver dans la vase de Pavie la même association d'un Vibrion sulfatoréducteur et d'un *Clostridium,* déterminant une alginolyse très rapide et très active. Mais ici encore, alors que le Vibrion est facile à isoler, le *Clostridium* n'a pas pu l'être.

Ces faits nouveaux et importants peuvent être mis en parallèle avec ceux que Rubentschick a rapportés en 1928 ([1]) au sujet de la présence, dans les vases noires saumâtres d'Odessa, d'une association de *Desulfovibrio desulfuricans* et de *B. cellulosæ methanicus* qui avait un pouvoir cellulolytique intense mais qui n'a pas pu être dissociée. D'autres synergies enzymatiques sont maintenant bien connues et Senez a pu dire d'elles ([2]) : « Dans les biotopes naturels les bactéries sulfatoréductrices utilisent vraisemblablement comme source de carbone et d'énergie certains produits intermédiaires formés au cours de la glycolyse par d'autres espèces bactériennes ».

L'étude du mécanisme de l'alginolyse par cette association anaérobie est en cours, mais sachant les difficultés qu'ont rencontrées tous les auteurs ayant étudié des faits semblables, nous pensons qu'elle sera très longue.

Conclusions. — 1. L'alginolyse bactérienne anaérobie existe.

2. Elle est due à une symbiose entre un Vibrion sulfatoréducteur et un *Clostridium* sp.

3. Cette symbiose a été isolée aussi bien de boues marines que de boues d'eaux douces.

Ce travail a été réalisé dans le Service des Anaérobies de l'Institut Pasteur et à l'Institut de Biologie maritime et régionale de Wimereux.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

([1]) L. Rubentschick, *Zentr. Bakteriol. Parasitenk.*, 73, 1928, Abt II, p. 483-495.
([2]) J. Senez, *Publ. Staz. Zool. Napoli,* 32, suppl. 427-441, 1962.
([3]) S. A. Waksman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2701.
([4]) C. E. Zobell, in Brisou, *Microbiologie du milieu marin,* 1955.

VIROLOGIE. — *Effets de la guanidine et de l'urée sur diverses souches sensibles, résistantes et exigeantes du poliovirus* (1). Note (*) de M. **André Lwoff**, Mme **Marguerite Lwoff** et M. **Alexandre Koch**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le développement d'un mutant du poliovirus type I résistant à l'urée s'est révélé sensible à la guanidine et *vice versa*. L'urée ne peut pas remplacer la guanidine pour le développement du mutant guanidine-exigeant.

La guanidine et l'urée inhibent le développement du poliovirus. On devait se demander si, en raison de l'existence d'un radical carbamido commun, ces deux composés exercent ou non leur action sur le même « récepteur ».

Nous avons étudié comparativement une souche de poliovirus I (souche vaccin de Albert Sabin), ou souche originelle, deux mutants de cette souche dont le développement est résistant respectivement à l'urée et à la guanidine et un mutant guanidine-exigeant.

Le mutant résistant à l'urée a été obtenu à 36° par 23 passages en présence d'urée 0,2 M. Les chiffres qui suivent expriment le pourcentage d'inhibition, par l'urée et la guanidine, du développement viral mesuré au cours d'un cycle unique.

	Souche originelle.	Mutant-Urée.
Urée 0,1 M	70	0
» 0,2 M	95	12
» 0,3 M	99	60
Guanidine $2,5.10^{-4}$ M	75	90
» $5\ .10^{-4}$ M	98	99,6

Il est important de noter que les expériences sont réalisées à 36°. L'activité inhibitrice de l'urée est en effet accrue lorsque la température augmente et l'accroissement du *rt*, c'est-à-dire l'augmentation de la thermorésistance du développement viral, entraîne une diminution de la sensibilité à l'urée [(2), (3)]. Le *rt* du mutant urée-résistant est plus élevé que celui de la souche originelle et, jusqu'ici, nous n'avons pas réussi à obtenir de mutant résistant à l'urée par passages à 31° en présence d'urée 0,2 M. Nous reviendrons sur ces phénomènes. L'important aujourd'hui c'est de constater que la sensibilité à la guanidine du mutant-urée n'est pas diminuée, mais légèrement augmentée.

Le mutant résistant à la guanidine a été sélectionné par passages répétés en présence de guanidine 10^{-3} M. Son développement n'est pas modifié par la guanidine à cette concentration. Sa sensibilité à l'urée est la même que celle de la souche originelle.

Le mutant exigeant la guanidine est la souche de Loddo (4). La concentration optimale est 10^{-3} M, mais la guanidine a encore un effet à 3.10^{-5} M (5). A des concentrations 20, 10, 1 et $0,2.10^{-2}$ M, l'urée ne

permet pas le développement du mutant guanidine-exigeant. Aux deux concentrations les plus faibles, elle est dépourvue d'action inhibitrice sur la souche originelle.

De l'inefficacité de l'urée à l'égard de la souche exigeante, on ne saurait conclure que l'activité de la guanidine est liée au radical guanidino : la semi-carbazide, nous l'avons constaté, est en effet active.

Dans le cas de la souche sensible, la guanidine empêche la synthèse de la RNA-polymérase virale. Dans le cas du mutant exigeant, la guanidine est nécessaire à la synthèse de l'enzyme ([6]). De plus, la guanidine n'inhibe pas l'activité de la RNA-polymérase du virus sensible et n'est pas nécessaire à l'activité de l'enzyme du mutant exigeant ([6]). Les données biologiques avaient conduit à la même conclusion [([3]), ([7])]. Là, comme dans l'événement critique thermosensible ([8]), c'est la transition entre une forme inactive — monomère ? — et une forme active — polymère ? — de la polymérase qui est vraisemblablement en cause et non la formation de la structure polypeptidique primaire ([3]).

On ignore le mécanisme intime de l'action de l'urée et de la guanidine aux concentrations relativement faibles mises en œuvre dans nos expériences. Cependant, l'eau lourde diminue les effets inhibiteurs de l'urée, de la guanidine et des températures supraoptimales sur la souche originelle [*voir* ([3])]. Pour le mutant guanidine-exigeant, la deutération diminue aussi l'efficacité de la guanidine aux concentrations infraoptimales : la valeur du rapport rendement en milieu normal/rendement en milieu à 50 % de D_2O est de 1, 7, 13 et 27 pour des concentrations respectives en guanidine de 10, 5, 2 et 1.10^{-4} M ([9]).

Il convient de rappeler que la sensibilité du développement viral à la guanidine peut être modifiée par des mutations et que ce sont des mutations qui confèrent l'exigence en guanidine. Ainsi, dans le phénomène qui nous occupe, la guanidine exerce son effet primaire sur un site spécifique d'une structure virale. Si nos conceptions correspondent à la réalité, la guanidine et la deutération modifieraient en sens contraire l'équilibre de transition entre les formes active et inactive de la RNA-polymérase virale, la forme active étant stable une fois réalisée.

Quoi qu'il en soit, il résulte de l'ensemble des données : *a*. que la sensibilité du développement du poliovirus à l'urée d'une part, à la guanidine de l'autre, est gouvernée par des mutations différentes; *b*. que l'urée ne peut pas remplacer la guanidine pour le développement du mutant guanidine-exigeant. Malgré la possession en commun du radical carbamido, l'urée et la guanidine exercent donc leur activité respective sur des récepteurs différents d'une structure virale.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

([1]) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Foundation » des États-Unis d'Amérique.

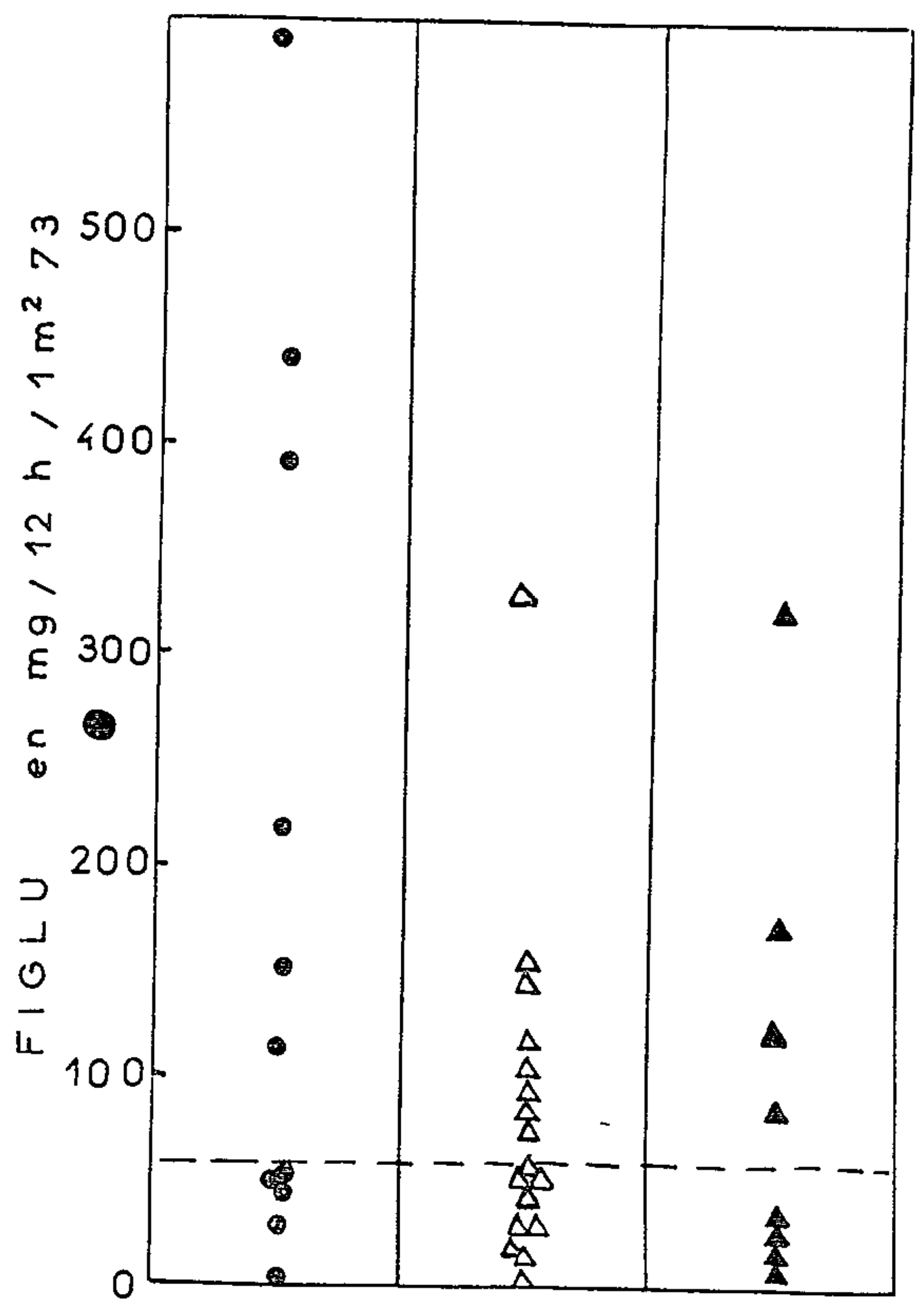
(2) A. Lwoff et M. Lwoff, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 771.
(3) A. Lwoff, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 27, 1962, p. 159-174.
(4) B. Loddo, *Boll. Soc. Ital. Biol. Sperim.*, 38, 1962, p. 1047; B. Loddo, S. Muntoni, A. Spanedda, G. Brotzu et W. Ferrari, *Nature*, 197, 1963, p. 315.
(5) A. Lwoff, A. Koch et M. Lwoff, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5228.
(6) D. Baltimore, H. J. Eggers, R. M. Franklin et I. Tamm, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 49, 1963, p. 843-849; I. Tamm et H. J. Eggers, *Science*, 142, 1963, p. 24-33.
(7) A. Lwoff et M. Lwoff, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5001.
(8) A. Lwoff, B. Roizman et M. Lwoff, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2462.
(9) A. Lwoff et M. Lwoff (non publié).

(*Service de Physiologie microbienne de l'Institut Pasteur.*)

PATHOLOGIE MÉDICALE. — *La carence en acide folique dans les troubles de l'absorption intestinale chez l'Enfant.* Note (*) de MM. **Maurice Lamy, Jean Frézal** et **Jean Rey**, présentée par M. Robert Debré.

La carence en acide folique peut être appréciée par la mesure de l'excrétion urinaire de l'acide formiminoglutamique (FIGLU) après une charge en L-histidine ([1]). Nous avons effectué cette étude chez 36 enfants atteints de diarrhée chronique et chez 94 sujets témoins ([3]).

1. *Résultats.* — Chez les nourrissons normaux âgés de moins de six mois, l'excrétion du FIGLU est en moyenne de 40 ± 35 mg/12 h/1,73 m². Elle augmente de façon significative ($p < 0{,}01$) entre six mois et un an : 65 ± 51 mg. Elle s'abaisse franchement après cet âge : 24 ± 15 mg ($p < 0{,}001$). La dispersion est plus grande dans les deux premiers groupes et surtout dans le second. Les valeurs limites ($m + 2\sigma$) sont respectivement de 112, 170 et 55 mg/12 h/1,73 m². Après l'administration de 50 mg d'acide folique, l'exrétion du FIGLU diminue considérablement chez tous



Excrétion du FIGLU après une charge en histidine
chez 23 enfants atteints de maladie cœliaque par intolérance au gluten.
● avant traitement;
△ après suppression du gluten;
▲ lors de la rechute.
La ligne pointillée représente la limite supérieure de la normale.

les enfants, quel que soit leur âge et quel que soit le taux du FIGLU dans les urines avant l'ingestion de l'acide folique. Elle est en moyenne de 19 ± 14 mg/12 h/1,73 m², ce qui ne diffère pas statistiquement des nombres observés chez les enfants de plus d'un an et chez les adultes.

Dans la maladie cœliaque non traitée, l'excrétion du FIGLU est dans 6 cas — sur 11 — supérieure à $m + 2\sigma$, les valeurs limites étant calculées en fonction de l'âge des enfants. Après la suppression des farines, elle dépasse 8 fois — sur 17 — les limites de la normale; les taux observés dans ces cas sont dans l'ensemble moins élevés que dans le premier groupe. Après la reprise d'une alimentation normale, 4 nombres — sur 8 — sont supérieurs à la normale (*figure*). L'élimination du FIGLU est aussi trop élevée chez 7 enfants — sur 10 — atteints de diarrhée chronique avec stéatorrhée. En revanche, elle est normale chez trois enfants dont la diarrhée n'est pas due à un trouble de l'absorption intestinale. Dans aucun cas, l'excrétion excessive de FIGLU ne s'accompagne d'anémie mégaloblastique. Il n'y a pas de corrélation avec le taux du fer sérique ni celui de l'hémoglobine.

2. *Discussion.* — L'épreuve à l'histidine a moins de valeur dans les diarrhées chroniques de l'enfant que chez l'adulte [2]. En effet, l'excrétion du FIGLU est très variable et n'est pas toujours excessive par rapport aux valeurs rencontrées chez les enfants normaux de même âge. A l'inverse, beaucoup d'enfants normaux excrètent le FIGLU en quantité anormale. Toutefois, le fait de trouver des nombres très élevés, en dehors d'une infection sévère ou d'une carence exogène, paraît assez suggestif d'un trouble de l'absorption intestinale.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) J. P. KNOWLES, T. A. J. PRANKERD et R. G. WESTALL, *Lancet, ii*, 1960, p. 347.

(2) J. P. KNOWLES, *Gut*, 3, 1962, p. 42.

(3) M. LAMY, J. FRÉZAL et J. REY, *Les stéatorrhées par troubles de l'absorption intestinale* (Rapport au *XIX*e *Congrès des Pédiatres de langue française*, Paris, 1963, Exp. Sc. éd.).

(*Clinique de Génétique médicale de la Faculté de Médecine, Unité de Recherches de l'Institut National d'Hygiène. — Hôpital des Enfants Malades*, 149, *rue de Sèvres, Paris*, 15e.)

MÉDECINE. — *Prothèse acoustique adaptée aux restes auditifs du sourd profond.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Lafon** et **Renaud Isaac**, transmise par M. Henri Hermann.

Une prothèse auditive amplifiant les sons perceptibles par le sourd profond, transposant deux bandes de fréquences des sons inaudibles, permet une réadaptation auditive et vocale de l'enfant considéré comme « sourd-muet ».

Dans la rééducation du sourd profond on utilise essentiellement des méthodes de vibrations tactiles, visuelles ou gestuelles, les restes auditifs étant situés en dehors de la zone amplifiée des appareils acoustiques construits pour pallier une surdité.

Une expérimentation entreprise en 1961 nous a montré l'intérêt de l'utilisation des restes auditifs pour l'acquisition de la parole chez l'enfant sourd profond (1). Nous avions pensé obtenir un meilleur résultat grâce à une modulation des sons perçus par l'enveloppe d'intensité de la parole normale, en ajoutant un son complémentaire pour supporter cette intensité si aucun son ne pouvait être perçu, ou en transposant par déplacement homologue les fréquences non perçues (2).

L'étude phonétique acoustique de la parole (3) nous a amenés à construire un appareil d'une réalisation différente. Nous avons constaté qu'on pouvait réduire les informations des zones non perçues (en général au-delà de 750 Hz) à deux bandes de fréquences : environ 1 500 à 3 500 Hz et 4 500 à 7 500 Hz. De 750 à 1 500 Hz les éléments significatifs portent essentiellement sur des voyelles qui peuvent être comprises facilement par lecture labiale. Les phonènes ayant des éléments significatifs entre 3 500 et 4 500 Hz en comportent aussi dans l'une ou l'autre des zones choisies.

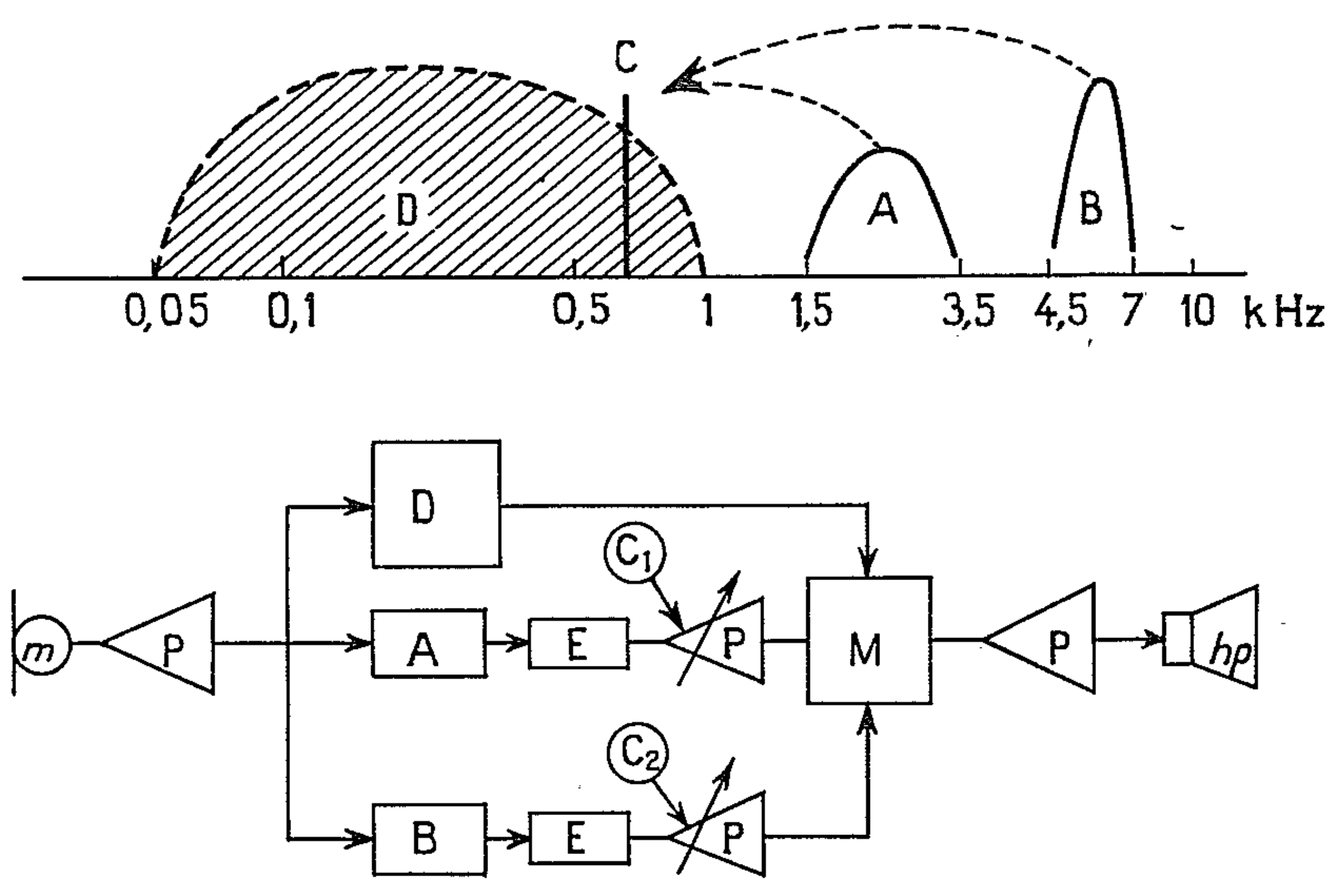
Une concordance homologue de fréquences entre les sons prélevés et les sons de transposition n'est pas nécessaire. Le sifflement aléatoire aigu du [*s*] par exemple peut être parfaitement identifié s'il est représenté par un son de fréquence pure sinusoïdale déclenché lorsque apparaît le sifflement.

Le son de compensation utilisé peut donc revêtir n'importe quelle forme acoustique tant en fréquence qu'en structure (impulsions, bruits, sons sinusoïdaux). A la limite aiguë du champ auditif, le son de compensation était insuffisamment perçu. Nous avions alors choisi le son grave le mieux perçu par le sourd : une étude d'intelligibilité effectuée chez le grand sourd nous a montré que ce choix était erroné, le son de compensation masque certains éléments significatifs perçus en particulier la sonorisation des consonnes. Il est donc nécessaire de choisir une fréquence proche de la limite mais dans une zone du champ auditif où l'intensité perçue est cependant encore suffisante.

L'appareil amplificateur. — L'appareil utilisé dans l'expérimentation pour la réadaptation auditive du sourd profond comporte donc les éléments suivants illustrés symboliquement par le graphique :

Les courbes (A et B) correspondent à des filtres de bande dont on détecte l'amplitude (E). Celle-ci module l'intensité d'un générateur de son (C) dont la forme et la fréquence sont fixées en fonction des restes auditifs de l'enfant, si possible entre 800 et 1 000 Hz.

Un filtre passe-bas (D) transmet et amplifie sans autre modification les sons qui peuvent être perçus par le sourd. Le son de compensation est mélangé aux sons transmis directement. Le filtrage passe-bas est



A, B, filtres passe-bande; D, filtre passe-bas; C, C_1, C_2, sons de compensation; P, amplificateurs; M, mélangeur; E, détection d'enveloppe; m, microphone; h. p., écouteurs.

nécessaire pour éviter qu'une trop large bande de fréquence ne soit transmise inutilement et pour éliminer les fréquences les plus traumatisantes (2 000 à 5 000 Hz) afin de ne pas léser les structures de l'oreille interne. L'ensemble électroacoustique doit pouvoir transmettre les fréquences jusqu'à 80 Hz, si possible 50 Hz, (fréquences laryngées accompagnant souvent les consonnes sonores).

Il est utile de pouvoir utiliser deux sons de compensation répondant respectivement aux filtres de bande au lieu d'un seul.

Expérimentation. — L'expérimentation a été effectuée pendant plus d'un an à l'Institut G. Baguer à Asnières par J. et M. Mervant. On a choisi des enfants gravement atteints, n'ayant jamais réagi aux amplificateurs habituellement utilisés.

Les sons perçus donnent au sourd un contrôle de la hauteur du son laryngé et de ses variations permettant de poser correctement la voix de l'enfant. Le rythme des mots et de la phrase, l'intensité des syllabes

sont perçus et sont plus facilement réadaptés aux variations normales de la parole. Un timbre plus brillant est détecté par l'enfant grâce à la bande 1 500-3 500 Hz.

Les phonèmes opposés (sourdes-sonores, spirantes-explosives, les spirantes entre elles, etc.) peuvent être reconnus dans des mots après un certain apprentissage.

Le conditionnement auditif permet une acquisition plus rapide de la lecture labiale et un meilleur apprentissage du langage.

Conclusion. — Il est possible d'obtenir chez l'enfant sourd profond (sourd-muet) une réadaptation auditive en utilisant un appareil de prothèse comportant l'amplification des sons correspondant aux restes auditifs graves, si faibles soient-ils, et une compensation par un ou deux signaux compris dans le champ auditif résiduel, modulés par l'intensité de deux bandes de fréquences relevées dans la zone spectrale inaudible du sourd.

Cet appareillage permet de pallier la déficience d'audition en donnant au sourd profond des éléments d'information utiles pour le contrôle de la hauteur de la voix et de son intensité et pour l'identification des structures phonétiques de la parole.

Comme dans toute réadaptation auditive, cette technique demande une rééducation attentive et persévérante pour permettre un apprentissage convenable des qualités acoustiques et informationnelles de la parole. Elle ne peut en aucune façon se substituer au travail du rééducateur mais elle apporte un secours précieux pour une réinsertion sociale de l'enfant profondément sourd en utilisant des restes auditifs qui existent presque toujours.

(*) Séance du 4 novembre 1963.

(1) J. MERVANT, *J. franç. O. R. L.*, 11, n° 7, 1962, p. 973-981.

(2) J.-C. LAFON, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 327.

(3) J.-C. LAFON, *Message et phonétique*, Presses Universitaires de France, 1961, p. 167.

(*Institut d'Audio-Phonologie
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie
et Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.*).

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'octobre 1963.

Livre à la mémoire du Professeur Paul Fallot consacré à l'évolution paléogéographique et structurale des domaines méditerranéens et alpins d'Europe. Ouvrage mis au point par Michel Durand-Delga. Tome II. Paris, Société géologique de France, 1960-1963; 1 vol. 27 cm (présenté par M. Pierre Pruvost).

Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant, par Marcel Roubault, avec la collaboration de J. Fabries, J. Touret et A. Weisbrod. Paris, Éditions Lamarre-Poinat, 1963; 1 vol. 24,5 cm.

Bulletin du Muséum national d'histoire naturelle, 2e série, t. 35, fasc. 1, 1963 : *Travaux faits dans les Laboratoires pendant l'année* 1962. Paris, Muséum national d'histoire naturelle, 1963; 1 fasc. 24 cm.

International Information Service, vol. 1, nº 1, 1963. Chicago, Ill., Library of international relations; 1 vol. 21,5 cm.

Hydrazines substituées. Recherches sur les inhibiteurs de la monoaminooxydase, par Étienne Szarvasi, Liliane Neuvy et Louis Fontaine. Extrait du *Bulletin de la Société chimique de France*, 1963, p. 1181. Paris, 1 fasc. 27 cm.

Questions de dynamique et de stabilité des membranes, par Pet'Matveevitch Ogibalov. Moscou, Université, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Structure, composition de la couche glacée des bassins maritimes d'eau salée et d'eau douce, par B. A. Savel'ev. Moscou, Université, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Évolution des sciences. Nº 28. *Les hypothèses cosmogoniques. Théories des cycles cosmiques et des planètes jumelles*, par Alexandre Dauvillier. Paris, Masson, 1963; 1 vol. 22,5 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

Applications des sciences nucléaires. Nº 4. *L'analyse par radioactivation. Applications des radioisotopes à l'analyse chimique*, par Philippe Albert. Préface de Georges Chaudron. Paris, Albert de Visscher et Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 15,5 cm.

The physical constitution of the earth, by Jean Coulomb and Georges Jobert. Translated by A. E. M. Nairn. London, Edinburgh, Oliver and Son, 1963; 1 vol. 23 cm.

Discours prononcé à l'inauguration du nouveau laboratoire, 25 mars 1963, par Louis Gallien (Laboratoire d'Embryologie à la Faculté des sciences de Paris). Lons-le-Saunier, Maurice Declume, 1963; 1 fasc. 24 cm.

Aspects récents d'une induction embryonnaire, par Louis Gallien, in *Sciences*, nos 21-22, 1962; 1 fasc. 27 cm.

Éphémérides nautiques pour l'an 1964, publié par le Bureau des Longitudes spécialement à l'usage des marins. Paris, Gauthier-Villars; 1 vol. 26,5 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

International council of scientific Unions. XIV executive board summary record. Prague, 17-21 octobre 1962 (en langues anglaise et française); 1 vol. 21,5 cm.

Premier Ministre, Commissariat à l'énergie atomique. *Effets isotopiques du deutérium attachés à des mécanismes unimoléculaires et concertés. Cas des deutéro-1 chloro-2 alcools*, par CLAUDE JAMBON. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2221. *Spectrographie Gamma à grande sensibilité pour sources étendues. Application à la mesure de l'activité du corps humain, du verre et du sol*, par BERNARD JOUVE. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2231. *Étude expérimentale des règles de sélection découlant de l'existence de deux types de neutrinos*, par JEAN-MARC GAILLARD. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2259. *Influence du flux de chaleur et de la nature du gaz sur les coefficients d'échange et le frottement dans un tube cylindrique lisse*, par JACQUES-PIERRE DELPONT. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2276. *Les réactions du magnésium et de ses alliages avec les gaz humides aux températures élevées*, par RAYMOND DARRAS. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2280. *Contribution à l'étude du procédé de la zone fondue verticale*, par MICHEL LENZI. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2310. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1963; 6 fasc. 27 cm.

Gabriel Bertrand 1867-1962, par YVES RAOUL, avec une bibliographie par DIDIER BERTRAND, in *Bulletin de la Société de chimie biologique*. Lons-le-Saunier, Imprimerie Maurice Declume, 1963; 1 fasc. 24 cm.

Étude expérimentale de l'anisotropie magnétique de la liaison localisée, par JACQUELINE DE VILLEPIN. Thèse. Bordeaux, Faculté des sciences, 1963; 1 fasc. 27 cm.

Prediction of earthquakes progress to date and plans for further Development, January 1962, compiled by CHUJI TSUBOI, KIYOO WADATI and TAKAHIRO HAGIWARA. University of Tokyo; 1 fasc. 26 cm.

The Pelger anomaly. Genetic, Cytologic and Epidemiologic aspects of some data from Sweden, by EGGERT O. JOHANNSSON. Thèse. Uppsala, Appelbergs Boktryckeri AB, 1963; 1 vol. 22,5 cm.

The inauguration of Kenneth Sanborn Pitzer and Semicentennial ceremonies at William Marsh Rice University October 10-13, 1962. *Man Science, Learning and Education. The semicentennial Lectures at the Rice University.* Chicago, The University Press, 1963; 2 vol. 24 cm.

La Academia mexicana de cirugia su genesis y trascendencia, por MANUEL A. MANZANILLA. Segunda edicion. XXX aniversario Academico. Mexico, D.F., 1963; 1 fasc. 21,5 cm.

Deutsche geodätische Kommission. Festschrift zur Hundertjahrfeier der Internationalen Assoziation für Geodäsie am 12. und 13. Oktober 1962 in München. Herausgegeben von MAX KNEISSL im auftrag der Internationalen Assoziation für Geodäsie. München, 1963; 1 vol. 22 cm.

Répertoire national des Laboratoires. *La recherche agronomique*, établi par l'INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE, 1962; 1 vol. 27 cm.

Les coniques d'Apollonius de Perge. Œuvres traduites pour la première fois du grec en français avec une introduction et des notes par PAUL VER EECKE. Nouveau tirage. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1959; 1 vol. 28 cm.

Électrodynamique des plasmas fondée sur la mécanique statistique. Tome 1 : *Processus physiques et méthodes mathématiques*, par RAYMOND JANCEL et THÉO KAHAN. Paris, Dunod, 1963; 1 vol. 25 cm.

Herrn Professor Dr. Ernst Gäumann zum siebzigsten Geburstag gewidmet von seinen Schülern und mitarbeiten Kollegen und Freunden, 6. Oktober 1963; 1 fasc. 23,5 cm.

Action catalepsigène des éthers méthyliques des mono- et polyphénolamines, par R. Michaux et W. G. Verly, présentée par Marcel Florkin, in *C. R. Soc. Biologie*, tome CLVII, n° 1, 1963, p. 211; 1 extrait 24 cm.

Quelques perspectives nouvelles de la Biochimie comparée, par Marcel Florkin, in *Bull. Soc. Chim. Biol.*, tome XLV, 1963, n°s 7-8; 1 extrait 24 cm.

Archives internationales de Physiologie et de Biochimie, vol. LXXI, fasc. 3, 1963 : *Constituants osmotiquement actifs du sang et des muscles de scorpion* Androctonus australis *L.*, par S. Bricteux-Grégoire, Ch. Duchateau-Bosson, Ch. Jeuniaux, E. Schoffeniels et Marcel Florkin; fasc. 4, 1963 : *Différence de potentiel et flux net d'eau au niveau de la peau isolée de Grenouille*; *influence du polyéthylène-glycol « 400 »*, par G. Kover, R. R. Tercafs et E. Schoffeniels; *Contributions à la biochimie du ver à soie*, XXVII. — *Tréhalose, Tréhalase et mue*, par G. Duchâteau-Bosson, Ch. Jeuniaux et Marcel Florkin; *Blood composition of a sea-turtle* Caretta caretta *L., reared in fresh water*, by R. Tercafs, E. Schoffeniels and G. Goussef; 4 extraits 23,5 cm.

Proceedings of the Fifth international congress of biochemistry, vol. III, 1963 : *Fossil conchiolins of mother of pearl*, by Marcel Florkin; *L'évolution biochimique et la radiation physiologique des systèmes biochimiques, chez les animaux*, par Marcel Florkin; 2 extraits 23 cm.

Transmission of ultra-violet, visible and infra-red radiation through the keratinous layer of reptile skin (Serpentes and Sauria), by R. R. Tercafs, in *Ecology*, vol. 44, n° 1, 1963; 1 extrait 26,5 cm.

Stimulation of Turbatrix aceti bi Antibiotics, by T. D. Luckey, in *Proceedings of the Society for experimental biology and medicine*, 1963, vol. 113; 1 extrait 26 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE ANNUELLE DES PRIX DU LUNDI 9 DÉCEMBRE 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM

Accueillant M. Christian Fouchet, Ministre de l'Éducation nationale, M. le Président s'exprime en ces termes :

Monsieur le Ministre,

L'honneur que vous nous faites en venant assister à cette séance annuelle de l'Académie des Sciences prouve l'intérêt que vous portez non seulement à nos travaux, mais au rôle que l'Institut conserve à la tête des activités les plus fécondes de la Nation.

Nos confrères unanimes voient dans votre présence en la Maison de Mazarin et de Bonaparte le signe d'un renouveau vers une heureuse coopération entre le Gouvernement de la République et notre Compagnie. Ils vous en expriment, avec la traduction de leur dévouement, leur très sincère gratitude.

M. **ROGER HEIM** prononce ensuite l'allocution suivante :

Monsieur le Ministre, (1)

Monsieur le Représentant du Ministre de la Recherche scientifique, (2)

MESSIEURS,

L'année qui achève de s'écouler laisse parmi nous et derrière elle, comme celle qui l'a précédée, une lourde traînée de regrets et de deuils. Des visages qui nous étaient familiers, retrouvés chaque lundi, des maîtres dont l'âge, s'il les avait éloignés de notre présence, n'avait rien retiré de leur attachement à notre Compagnie, ont rejoint l'histoire des sciences. Il nous faut courageusement aborder l'année qui court vers nous très vite,

(1) M. Christian Fouchet, Ministre de l'Éducation nationale.

(2) M. Gaston Palewski, Ministre d'État chargé de la Recherche scientifique, des questions atomiques et spatiales.

comme les vagues qui sur une grève se pressent d'autant plus qu'elles s'éteignent. Il nous faut espérer que la mort oubliera de frapper à notre porte, qu'elle nous laissera enfin quelque répit. Car 1963 nous a coûté, parmi nos confrères, deux membres titulaires et trois membres libres, deux membres non résidants, quatre associés étrangers et trois correspondants.

La mort de Gaston Ramon a creusé dans l'élite des meilleurs savants de notre pays un vide dont la biologie et la médecine porteront pour longtemps l'empreinte. Il était né en 1886, aux confins de la Bourgogne et de la Champagne, sur une terre — son père était boulanger — à laquelle les habitants ont été de tous temps rivés dans une existence rude mais bienfaisante, simple mais exaltante, leurs qualités reflètant celles de leur sol. Sa vie parisienne fut en quelque sorte un exil prolongé, car tout l'attachait au terroir : l'élan vers la Nature et vers ceux qui y vivent, le bonheur de se confondre à tout instant avec les paysans de son village, de les entendre parler sur ce qui les entoure avec cette sûreté du jugement né du constant emboîtement de l'homme sur son milieu. De cette existence familiale, il avait acquis la passion au travail, la ténacité, la probité, le désintéressement. Ici comme souvent ailleurs, ce fut l'instituteur du village qui reconnut les promesses de l'enfant qui lui était confié. Entré à l'École Vétérinaire d'Alfort, il y découvre les moyens qui développeront son sens de l'observation et lui donneront le goût de l'expérience. En 1910, son maître, Henri Vallée, le présente au Dr Roux, et Gaston Ramon entrera comme vétérinaire au service des sérums de l'annexe que l'Institut Pasteur avait créée à Garches. Pendant des années, tout en immunisant des milliers de chevaux, tout en récoltant des milliers de litres de sérum antitétanique et antidiphtérique, il observe, il réfléchit, il compare, il déduit. M. Roux le découvre peu à peu et lui, interrogeant celui-ci, enrichit constamment son esprit et son savoir. Le laboratoire de Maurice Nicolle lui apportera bientôt les techniques expérimentales les plus rigoureuses. Les maîtres l'ont marqué. Il commence à leur confier ses réflexions. A la fois indépendant et respectueux de l'opinion de ceux qui ont capté son admiration et sa confiance, il répond à l'appel de la recherche à travers leurs conseils. Nous approchons d'un moment essentiel. En 1922, Gaston Ramon observe la floculation au sein du mélange toxine diphtérique et sérum antitoxique, note la neutralisation des deux constituants dans le tube où ont été introduits des mélanges en quantités décroissantes de sérum. C'est cette floculation qui devait le conduire

à la préparation des anatoxines. Il s'adresse au formol. L'addition de ce corps ne modifie pas la réaction de floculation; selon des proportions et une température définies, cette substance ajoutée à la toxine diphtérique la rend inoffensive pour le cobaye. Elle a conservé son pouvoir antigène, mais elle est devenue un corps sans action délétère. Elle immunise l'animal, sans déterminer de blessure. Ainsi ce corps de la toxine diphtérique, qui en possède la valeur floculante, parfaitement anodine, engendre l'immunité par la production d'antitoxine. C'est l'anatoxine de Ramon, dont le pouvoir immunisant puissant et étendu, sa thermo-résistance, sa stabilité, son irréversibilité forment les qualités exceptionnelles. Peu à peu, la vérité s'impose, l'application se généralise; la diphtérie disparaît. Des millions d'hommes en seront délivrés, à tout jamais.

Nous n'insisterons pas sur les autres chapitres de l'œuvre si dense de Gaston Ramon et notamment celui dont le tétanos fut l'objet et sa prévention la réussite. Bien des découvertes de l'épidémiologie et de l'immunologie modernes sont le prolongement des expériences et des commentaires de Ramon. L'humanité doit beaucoup à cet homme d'exception dont l'œuvre projette une nouvelle lueur sur la maison de Pasteur. Pendant trente années, la France a attendu qu'on lui décernât, comme à Hyacinthe Vincent, comme à Gabriel Bertrand, quelque récompense souveraine qui eût été la sublime consécration d'une vie de savant. Mais que l'opinion et la presse ne persistent pas à tirer parti de ce vide pour accuser la science française d'insuffisance. Il y a aussi, il y aura encore la sanction de l'Histoire.

Lorrain, **Camille Gutton** tenait de ses origines sa persévérance, sa loyauté, son courage et sa sérénité à la fois, qui ont marqué tant de nos confrères venus des Marches de l'Est. Il est prédisposé aux études d'électricité qui seront son domaine, servi par une habileté manuelle qui le conduisait à créer lui-même les appareils qu'il comptait utiliser. C'est à la fin du siècle dernier qu'il entreprendra, avec Blondlot, ses premières investigations, alors que les expériences de Hertz ont soulevé une attention universelle. Et c'est à son tour en précurseur qu'il débouchera sur des résultats essentiels. Il mesure directement les temps en milliardièmes de seconde. En vérité, les moyens dont Camille Gutton disposait alors étaient élémentaires. On ignorait encore les oscillographes cathodiques. Et pourtant la sûreté de l'expérimentateur est à la mesure de son ima-

gination. Ses travaux ont la solidité de ces réalisations où l'homme domine l'appareillage, où son instinct créateur et son sens de prévision emportent les difficultés de l'expérimentation archaïque mise à sa disposition par le moment. Il devient technicien par effet de nécessité, mais c'est la conviction du savant qui l'y pousse. Au cours de la guerre de 1914, il crée, dans l'équipe du général Ferrié, les premiers appareils de téléphonie entre l'avion et le sol. Puis ce fut l'application de la télégraphie à la téléphonie et à la radio-diffusion. Durant dix années, depuis 1920, il se préoccupa des oscillateurs à ondes métriques, et atteint une réussite mémorable : celle d'une transmission radiotéléphonique complète sur ondes de 17 cm. Souhaitons que nos collègues américains et anglais ne persistent pas à oublier, dans leurs références bibliographiques, que c'est à Camille Gutton qu'on doit cette découverte.

Mais c'est encore à ce remarquable pionnier que la notion de radar appartient, puisqu'il mesura directement l'altitude des couches de la haute atmosphère par la mesure du temps qui sépare une impulsion émise à partir du sol et que réfléchit la couche à observer. En 1930, Camille Gutton dirige le laboratoire National de Radioélectricité où tant de ses efforts ont été concentrés. Il a imposé à l'exploitation radioélectrique de se libérer de l'empirisme, de l'incertitude, de l'approximation grossière. Les travaux remarquables qui s'y déroulèrent durant les années d'entre deux guerres furent le prolongement des recherches de Camille Gutton ou son œuvre : mesures et détermination des étalons, études des parasites atmosphériques. Son petit ouvrage de la collection Armand Colin, *Télégraphie et Téléphonie sans fil*, est un chef-d'œuvre de concision et de limpidité, comme l'ont été ses cours. Si l'on ajoute qu'il n'a jamais cessé, même aux dernières années d'une longue vie, de se porter au devant des découvertes, et même de les prévoir, selon l'acuité et la prescience du technicien, de l'inventeur et du savant réunis en un seul personnage, il ne me reste plus pour achever de dessiner trop rapidement cette grande figure, qu'à rappeler que sa bonté et sa loyauté ont apporté à notre Compagnie et à notre pays le plus pur exemple non pas seulement de la profondeur de l'esprit, mais de la noblesse de l'âme.

Mieux préparé aux contingences matérielles qu'aux préfigurations abstraites par ses origines paysannes et lorraines, **Gustave Ribaud**, qui nous a quittés brusquement le 8 octobre 1963, participa durant 15 années — depuis 1918 — au rayonnement de l'équipe exceptionnelle

qui maintint le prestige de la science et de l'enseignement français au sein de l'Université de Strasbourg recouvrée.

L'œuvre de Gustave Ribaud s'identifie pour une grande part avec l'étude et la réalisation des hautes températures, province de la science où il apporta le plus de zèle et de novations. Le point de départ résida dans l'utilisation, pour l'obtention de telles températures, des courants induits de haute fréquence et c'est à l'Institut du Magnétisme de Pierre Weiss, à Strasbourg encore, que ces recherches se déroulèrent. Bientôt, dans le laboratoire de Gustave Ribaud, on atteignait des températures de 3.500°. De là, il put mesurer celles des flammes, tenant compte de la dissociation partielle de l'hydrogène en hydrogène atomique, et appliqua son attention à la convection de la chaleur, au rayonnement des corps noirs, à la pyrométrie optique, à la convection de la chaleur en régime d'écoulement, autant de titres à ses ouvrages. L'ensemble de ces travaux, dans le domaine de la Physique classique nous montre, même aujourd'hui, comme hier, combien un secteur appartenant à une science traditionnelle peut réaliser de nouveaux et éclatants progrès quand un homme de valeur y attache sa conviction et sa perspicacité. Toujours attentif aux observations, aux objections, Gustave Ribaud désirait à chaque moment adapter ses propres idées, ses personnels résultats, aux réalités des investigations solides des autres chercheurs. Remarquable professeur, il a su inspirer le déclic initial vers la recherche chez toute une équipe de jeunes physiciens, mais les travaux de Gustave Ribaud l'avaient déjà conduit vers des applications industrielles importantes qui ont été marquées de son intervention et le restent. Président de la Société française de Physique en 1946, il entrait à l'Académie des Sciences l'année suivante.

Esprit clair, marqué d'une rare sûreté de jugement, d'une haute conscience, d'une droiture que se partageaient la loyauté et l'objectivité selon un regard bleu et pénétrant qui ne sourcillait point, Gustave Ribaud laissera le souvenir d'un homme de devoir et d'intégrité.

Louis Hackspill, qui appartenait à la division des membres libres depuis 1944 et fut président de notre Compagnie en 1961, était né à Paris, d'une famille alsacienne, dix ans après la guerre qui devait arracher pour un demi-siècle l'Alsace à la France. Dévouement sans faiblesse à sa patrie — son père était colonel —, courage et loyauté, sens inexorable du devoir,

telles étaient ses vertus. Cette expression un peu difficile, parfois hésitante, du langage, qui était sienne, n'était que l'effet, sans doute, de ses constants scrupules, de ce sérieux alsacien où la facilité cède souvent le pas à la rigueur de la pensée et à la conviction du cœur. Une grande figure auréolée de bonté, une longue silhouette construite à l'image de sa droiture. On aurait pu inscrire sur sa tombe, pour l'accompagner vers l'au-delà, l'épitaphe de Frédéric Bataille, le grand naturaliste et poète franc-comtois : « Élargissez vos cœurs ».

Dans l'atmosphère des combats pour la défense du territoire sa vie s'est déroulée : après l'exil familial, au sein des batailles de la Meuse et de la Marne en 1914 où il commande une section de mitrailleuses, puis une compagnie d'infanterie, enfin en 1940, où comme lieutenant-colonel, commandant d'armes d'Hagueneau, il échappe à l'ennemi habilement en longeant la frontière suisse. Il s'est préoccupé, durant la première guerre mondiale, de la préparation des gaz toxiques, et de celle, industrielle, du tétrachlorure d'étain fumigène. Son livre sur l'Azote prolongera nos connaissances sur tout un domaine de la chimie de guerre et des industries de synthèse auxquelles celle-ci avait conduit.

Son œuvre est à l'image de son tempérament : claire, simple dans sa conception, rigoureuse, privée de bavures verbales, présentée avec la modestie qui enveloppait l'homme tout entier et forçait sans réticence la sympathie. Formé à l'École d'Henri Moissan, habile, persévérant, ingénieux à l'extrême, c'est son talent exceptionnel d'expérimentateur qui a servi le plus efficacement l'édifice de ses publications. Comme Gabriel Bertrand, il a été de ces grands manipulateurs qui avaient besoin de leur adresse beaucoup plus que du concours d'aides-techniques, et à ce propos il a laissé une leçon à beaucoup de jeunes, plus pressés d'écrire, et souvent si vite, et si mal, que prêts à rendre leurs doigts aptes à la réussite manuelle. Recherches sur les métaux alcalins, préparation de ces corps à l'état pur, usage du carbure de calcium pour la préparation du sodium et du potassium, obtention du lithium pur à 1 400° sous vide, préparation des phosphures alcalins par action de la vapeur de phosphore sur les métaux, j'en aurai assez dit pour montrer la place prépondérante prise par ce grand chimiste dans la chimie minérale classique, domaine qui paraît peut-être aux esprits impatients éloigné, dans le passé, des disciplines auxquelles conduit une physico-chimie nouvelle, mais que la loi du pendule, plus tard, à la faveur de méthodes plus perforantes peut-être, réintroduira dans la mode du jour. Successeur de Georges

Urbain à la tête de l'Institut de Chimie de Paris, Louis Hackspill a su servir à la fois son pays dans sa grandeur, la jeunesse dans son élan et la science dans son progrès.

Jacques Hadamard, doyen de l'Institut de France, est mort le 17 octobre dernier, à 98 ans. Il était l'un des hommes dont la France a fait don à l'universel; l'un des plus illustres mathématiciens, dans la lignée de ceux qui vont de Pythagore aux temps actuels. Ses travaux d'analyse couvrent à la fois la théorie des fonctions, l'intégration, les mouvements des fluides. Deux grands livres ont été le couronnement de son œuvre : ses leçons sur la propagation des ondes qu'il a publiées à 37 ans et celles sur les équations partielles du type hyperbolique qui ont pénétré alors et déjà jusqu'au cœur de ce que sera l'hypersonique moderne. Mais il ne fut pas seulement un analyste de génie. Il symbolisait aussi le désir toujours inassouvi de connaître. Connaître sans raison autre que celle d'apprendre. Savoir sur tout ce qui venait à sa rencontre, selon un bouillonnement cérébral dont les étincelles étaient génératrices de nouvelles flammes, comme une chaîne infinie d'éclats dont chacun allume le suivant. Une attention perforante, accumulatrice, interrogative, intégralement vouée au culte de la connaissance et aux plus hautes, aux plus riches valeurs de l'esprit. Son intérêt continu embrassait la botanique, et particulièrement l'étude des fougères dont il était l'un des plus sûrs spécialistes, mais la musique encore, la littérature bien sûr, la philosophie, l'histoire des sciences. Qu'on ne nous oppose pas encore le slogan de l'incompatibilité, dans les temps actuels, cntre l'esprit encyclopédique et l'extension infinie des connaissances. L'intelligence de Jacques Hadamard descendait vers les faits et les captait au passage comme dans le filet d'un chasseur de papillons. Cette apparente dispersion n'était point frivole, mais bien la traduction d'un cerveau dont les acquisitions étaient solidaires grâce à la qualité des linéaments, et ce grand mathématicien gardait ses propres terrains de friche, loin du domaine du géomètre. Le caractère était à la hauteur de l'esprit. L'homme était direct, droit, semblant ignorer le mal, n'admettant ni l'injustice, ni l'autorité de la force, et sa grande bonté en était l'aboutissement, ou plutôt la source. Sa longue vie avait connu les plus effroyables cruautés du sort : les deux guerres lui avaient enlevé ses trois fils.

Saluons avec respect et avec admiration cette noble figure qui connut les joies qu'il se donnait et supporta avec un courage digne des Anciens

les douleurs que le sort lui réserva. Saluons avec émotion ce grand esprit dont les réflexions ne séparaient pas la connaissance de l'interrogation, et qui symbolise la plus pure image du savoir humain.

Gaston Delépine, né le 11 juin 1878 dans le hameau d'Hondschoote perdu au milieu des Flandres françaises, a poursuivi toute sa carrière à Lille, dans le grand Établissement d'enseignement supérieur libre que constituent les Facultés catholiques. Professeur de Géologie dans cette Université en 1911, il en fut le doyen puis le recteur jusqu'en 1949. En 1947 notre Académie l'avait élu correspondant pour la section de Géologie et, en 1956, membre non résident.

Attaché tout d'abord à une vaste reconstitution paléogéographique dans laquelle le Brabant et le Pays de Galles forment une barrière séparant la mer gallo-belge au sud de celle, plus septentrionale, qui associe le Limbourg aux Midlands, il en a détaillé les dispositifs, insistant sur les récifs bryozoaires littoraux et sur les dépôts de marbres noirs pélagiques. Et il expliquait ainsi comment les bassins houillers se constituèrent lorsque les flots marins se furent retirés.

Ce travail fondamental attira l'intérêt des Hollandais qui lui demandèrent d'examiner les faunes marines provenant des sondages du Bassin Houiller du Limbourg. En même temps, Gaston Delépine étudie notre Massif armoricain, puis la Montagne Noire et les Pyrénées où il découvrit une explication à l'existence de certains schistes de l'Ariège, qui constituaient jusque-là une anomalie inexplicable.

Pendant dix ans il se consacra au Carbonifère des Asturies, précisant l'époque où la mer s'était emparée de cette province. De l'Espagne, il passa à l'Afrique du Nord, mais déjà il s'est rendu au Canada, aux États-Unis, en Russie, acquérant peu à peu une vue d'ensemble sur toute l'époque carbonifère de l'hémisphère nord, lui permettant de dessiner une vaste synthèse qui atteint toute la genèse du Jurassique et même du Quaternaire de l'Europe septentrionale.

Quant au caractère de ce Confrère M. Pierre Pruvost dans un jugement qu'il pouvait émettre mieux que quiconque l'a défini : « La courtoisie de ce prélat, ses délicatesses et ses prévenances, sa simplicité dans le don de soi, la franchise de son regard, sa largeur de vue, sa grandeur d'âme, ont rapidement conquis ceux d'entre nos Confrères qui ne l'avaient point connu au préalable ». Ajoutons que durant l'occupation étrangère, recteur de son Université au sein d'une province que l'ennemi avait virtuellement

annexée, Mgr Delépine, par son attitude où la dignité, le courage et la fermeté inspiraient le réconfort à nos compatriotes et le respect à l'envahisseur, a livré au pays et à tout jamais l'exemple d'un savant, d'un prêtre et d'un homme que la gratitude et l'admiration envelopperont dans le souvenir.

Émile Guyénot, né le 9 juin 1885 à Lons-le-Saulnier, est mort le 20 mars 1963 à Genève dans toute la puissance de son esprit. Correspondant de notre Académie en 1932, il en avait été élu membre non résident en 1951.

Zoologiste, anatomiste, physiologiste, philosophe et historien des sciences, excellent écrivain, marqué à la fois du don de l'expérimentateur et du talent d'un professeur suscitant autour de lui l'enthousiasme des vocations, il laisse le rare exemple d'un savant dont l'œuvre multiple par la diversité des chapitres et des méthodes qu'il a abordés ou utilisées révèle cependant une unité et une solidité de construction exceptionnelles.

Sa thèse de doctorat, préparée près de Maurice Caullery, à Paris, dans un ancien hangar de la rue d'Ulm, privé de courant électrique, fut cependant un travail de maître qui lui ouvrait aussitôt une chaire à l'Université de Genève qu'il ne devait plus quitter. Guyénot s'était inspiré d'une idée de Pasteur selon quoi la vie des animaux serait peut-être impossible si leurs aliments étaient privés de microbes; par des élevages aseptiques de mouches, il montra qu'à condition de leur livrer en plus des sucres, des graisses et des protéines, une substance X extraite de la levure, leur persistance s'avérait parfaitement possible. Ce corps, c'était le mélange de deux vitamines du groupe B, les futures lactoflavine et nicotinamide. L'existence des vitamines venait d'être formulée par un grand précurseur.

Guyénot a introduit à l'issue de ses travaux sur la régénération des vertébrés la notion de territoire et montré l'importance déterminante et spécifique de la réaction propre de celui-ci, la présence du nerf n'ayant qu'une signification à la fois obligatoire et statique; bref, il a expliqué le pouvoir spécifique de régénération. Nature et rôle des hormones hypophysaires, structure des chromosomes de Drosophiles, mécanique et physiologie de la vessie natatoire des Poissons, autant d'objectifs sur lesquels il a étendu sa marque prémonitoire et incisive.

Ses écrits et ses livres sur l'histoire de la science biologique aux XVIIe et XVIIIe siècles sont des chefs-d'œuvre de pensée, de style, de perspicacité, notamment celui qu'il a consacré à *l'Idée d'Évolution*. Il a livré

une image exacte de l'œuvre de trois précurseurs du transformisme, mettant en valeur leurs respectifs mérites, tout d'abord la prestigieuse figure de Buffon dont la profondeur des prévisions, la logique déterministe des déductions, sa définition des causes actuelles sont généralement bien mal connues, puis Maupertuis, l'un des plus clairs esprits du 18e, enfin Adanson, l'un des créateurs de la méthode naturelle et le premier qui établit la notion de familles naturelles sur des données rigoureuses.

Guyénot professait ainsi que la méditation et la concentration de l'esprit dans l'atmosphère du laboratoire sont plus propices à la recherche et surtout à la découverte que les discussions confuses des Congrès internationaux : il n'a pas attendu notre présent pour s'en assurer. C'est autrement qu'il a influencé les jeunes qui se pressaient autour de lui : par le contact direct où la clarté de son esprit, la pureté de son langage, l'enchaînement de sa pensée, la logique déductive à laquelle son expérimentation le conduisait, et l'intérêt qu'il portait à la consultation précise et critique des ouvrages d'autrefois pour éclairer les directives du jour. Il a été l'exemple de plus en plus rare d'un expérimentateur d'avant-garde dont le contact avec l'analyse du passé contrôle et soutient constamment l'instinct de découverte.

Il fut l'un des grands biologistes du siècle et l'un des meilleurs Consuls intellectuels de notre pays à l'étranger.

La puissante silhouette de **Niels Bohr**, associé étranger de notre Compagnie depuis 1945, n'aura pas seulement dominé l'époque où nous avons vécu; elle se profile à travers le temps comme celle de l'une des plus exceptionnelles personnalités dont le rayonnement de la pensée ait éclairé les siècles à venir. Niels Bohr et Einstein appartiennent à ces quelques prestigieux cerveaux où la force de la pensée et la perspicacité vers la synthèse découvrirent avec le même bonheur l'étoile du berger et la lumière du soleil.

C'est dans l'Institut de Physique théorique de Copenhague que la pensée dominatrice de Niels Bohr a étendu son empreinte sur Heisenberg, premier formulateur de la mécanique quantique, sur Dirac qui jumela celle-ci au principe de relativité d'où la notion de l'électron positif devait émerger, sur Pauli, Landau et Pierls qui créaient une électromagnétique nouvelle, sur Jordan et Wigner qui édifiaient la théorie quantique des champs associés aux particules matérielles. Dans cette somme sans équivalent, d'où tout déterminisme rigoureux des phénomènes élémentaires

était banni, la pensée philosophique de Niels Bohr dominait la scène, abandonnant le probabilisme essentiel sur lequel reposait le déterminisme de la physique classique. Notre concept de la réalité objective, base de la physique nouvelle, profondément renouvelée, trouvait non seulement dans les travaux rigoureux et scientifiques de Niels Bohr, mais dans sa pensée philosophique, le soutien de toute une époque qui rappelait et rejoignait celle que Platon avait fondée il y a 23 siècles.

Mort à 77 ans, le 18 novembre 1962, Niels Bohr était le fils de Christian Bohr, savant physiologiste de l'Université de Copenhague. Déjà plus porté vers les spéculations de la pensée que vers les faits de l'expérience, il consacra sa thèse à la théorie électronique des métaux. Élève de J. J. Thomson à Cambridge, de Ernest Rutherford à Manchester, il comprit ce que la découverte de la structure nucléaire des atomes due à ce dernier pouvait, par la théorie qui la prolongeait, soulever de critiques. Peu à peu dirigé vers le cas d'un seul électron gravitant autour d'un noyau assimilable à l'atome d'hydrogène, il sut prévoir la réalité d'une chaîne d'états stables dont il calcula les énergies. Cette première marche le conduisit à formuler quantitativement le spectre atomique de l'hydrogène sans introduire quelque nouvelle constante. Ses travaux sur la structure électronique des atomes et de leurs noyaux, la notion qu'il introduisit de noyau composé, l'amorce qu'il ouvrit sur le mécanisme de la fission nucléaire, d'autre part ses réflexions sur les conceptions de l'espace, du temps et des particules atomiques qui ont préparé la naissance de la mécanique ondulatoire, nous font mesurer la place prise à tout jamais par ce penseur et ce savant dans l'histoire de l'Humanité.

Autre élève de Maurice Caullery, **David Keilin**, né le 21 mars 1887, décédé à Cambridge le 27 février 1963, fut tout d'abord un parasitologiste éminent. Son œuvre, durant la première partie de sa carrière, s'applique aux protozoaires parasites, aux nématodes, à leur morphologie et leurs cycles de vie, notamment celui d'une mouche, la *Pollenia rudis*.

Après 20 années passées en France, c'est ensuite à Cambridge, et depuis 1915, qu'il séjourna, et en 1925 que l'écho de sa grande découverte devait se propager à travers le monde savant : Keilin isolait le cytochrome, pigment respiratoire commun aux animaux, aux levures et aux plantes. Il apportait ainsi une véritable révolution dans le double domaine de la biologie cellulaire et de la biochimie. Puis il poursuivit ses investigations sur les oxydases, la laccase des plantes, l'hémocupréine

de l'anhydrase carbonique qu'il détectait chez les cellules rouges du sang, enfin la catalase.

Autant doué des qualités humaines les plus délicates que d'une conscience rare dans ses exposés et d'une imagination féconde dans le déroulement de ses investigations expérimentales, attentif à ses devoirs comme aux difficultés des jeunes qui l'entouraient, d'une modestie rare qui s'alliait fort bien à un optimiste foncier, il possédait sans en faire étalage une culture scientifique extrêmement vaste.

A la tête de l'Institut Molteno, il a pendant près de trente années projeté sur cette institution britannique une lumière exceptionnelle.

Il fut un exemple du savant auquel le terme de chercheur ne saurait suffire, car il fut surtout un découvreur dont le suprême bonheur, selon ses propres termes, résidait dans la réussite d'une expérience bien conçue.

Correspondant de notre Compagnie en 1947, il en était devenu notre associé étranger en 1955.

C'est dans son sommeil que la mort a frappé, à Aix-la-Chapelle, le 7 mai dernier, **Théodore von Kármán**, membre associé étranger de notre Compagnie. Né le 11 mai 1881, fils d'un savant professeur de philosophie de l'Université de Budapest, brillant élève de l'École Polytechnique de sa ville natale, il fut engagé comme ingénieur de recherche dans une vaste entreprise de construction mécanique de son pays à une époque où en Autriche-Hongrie on concevait déjà qu'un ingénieur peut être en même temps un homme de science, et associé à ce titre à une industrie. Mais attiré par la réputation de l'Université de Göttingen et par celle de l'illustre Ludwig Prandtl qui en était la plus vive étoile, il fréquenta le laboratoire de celui-ci dont il devint l'élève à l'âge de 30 ans, comme directeur de l'Institut aérodynamique d'Aix-la-Chapelle. Mais la guerre de 1914 se précipite sur l'Europe. Von Kármán servira dans l'armée austro-hongroise. Plus attaché aux préoccupations de l'esprit et de la technique qu'aux manœuvres guerrières, il réalise un hélicoptère expérimental. Et déjà les œuvres de paix s'apprêtent à combler ses vœux. De plus en plus porté d'autre part vers les sciences aéronautiques, il s'ouvre bientôt aux contacts internationaux, expose les résultats de ses investigations en divers pays. Mais voici que l'annonce du drame qui ensanglantera le monde près de 15 ans plus tard apparaît déjà à Von Kármán comme une prémonition. Il le pressent, ce souffle de bouleversements que l'hitlérisme naissant anime et réchauffe déjà. Daniel

Guggenheim, le célèbre mécène de l'Institut Californien de Technologie, l'appelle aux États-Unis. Von Kármán acquiesce. Il y réalisera tout d'abord un important laboratoire aéronautique, et, bientôt après, naturalisé citoyen américain, il va s'adonner avec flamme à un grand centre d'Aérodynamique. En 1939, l'Aviation militaire des États-Unis s'adresse encore à sa compétence. Et le nouveau conflit donnera, grâce à lui, à l'aviation américaine bien des jeunes disciples du Maître affirmé. En 1944, il assume la présidence du Comité Scientifique du Chef d'État-Major des Forces aériennes. Sous l'uniforme de général il arrive en France en 1945 à la tête d'une mission militaire d'investigation chargée de mesurer les ressources scientifiques engagées par l'Allemagne dans l'art militaire au cours de cette guerre. Mais les années se sont déroulées. En 1951, à 70 ans, il suscite la création d'un groupe consultatif de l'Alliance atlantique pour les problèmes de recherches aéronautiques et il le présidera avec autorité jusqu'à ses derniers instants. Il participait, l'an dernier, à Paris même, à la Xe Assemblée générale de cet organisme.

L'œuvre considérable de Von Kármán appartient à l'élasticité, à la mécanique des fluides en général, aux effets de la viscosité et de la turbulence, à la théorie des ailes, à l'étude des écoulements et à son application aux turbomachines à combustion.

A 78 ans, il inaugurait dans une Université américaine une série de leçons personnelles sur la propulsion électrique en cosmonautique. Il avait inspiré la réalisation, et souvent émis la conception, de nombreuses souffleries, de barrages, d'aqueducs, de fusées destinées au décollage d'avions lourds.

Telles furent la vie et l'œuvre de l'un des grands constructeurs, sorte d'émule de Léonard de Vinci, mais d'un Léonard qui sut faire fonctionner ses machines, marqué de l'étincelle géniale de l'inventeur que nourrissait une vitalité incessante. Ce créateur exceptionnel est venu mourir à Aix-la-Chapelle, en ce lieu où lui avait été donné le jour, et sa dépouille repartit par l'avion, qu'il avait si souvent utilisé et dont le perfectionnement lui devait beaucoup, vers la côte californienne, près de la tombe de sa mère et de sa sœur, en face de cet Océan qui porte un nom inscrit à l'image de ses conceptions humaines.

Le temps me manque pour rappeler comme il le conviendrait ce que furent l'œuvre et la vie de nos trois correspondants disparus :

Né en 1887, **Gabriel Foëx** a poursuivi toute la première étape de sa carrière aux côtés de Pierre Weiss, à Zürich d'abord, à Strasbourg, à

partir de 1919 jusqu'en 1939, ensuite. Puis il fait partie de la remarquable équipe de la Faculté des Sciences de Strasbourg repliée à Clermont-Ferrand, échappe de justesse à la Gestapo, gagne le maquis, et se retrouve à Strasbourg en 1945 où il restaure le laboratoire de Magnétisme. C'est ce domaine qui fit l'objet de ses remarquables travaux, propres à la théorie du ferromagnétisme et aux lois du paramagnétisme. Notre regretté confrère Gustave Ribaud a publié dans nos Comptes Rendus un exposé détaillé sur l'œuvre solide de ce savant aussi modeste que compétent, aussi fidèle à ses amis qu'il fut respectueux de ses Maîtres. Notre Compagnie l'avait élu correspondant en 1954. Il s'éteignit le 20 janvier 1963.

Né à Schaffhouse le 25 juillet 1885, **Bernard Peyer** est mort le 23 février 1963. Paléontologiste, embryologiste et anatomiste, il a poursuivi ses premières recherches sur le crâne des Ophidiens, la nageoire des poissons, la dentition du *Ceratodus*, ce curieux poisson des rivières d'Australie, sur l'histoire paléontologique de divers groupes de poissons et surtout des Reptiles du Secondaire, son attention se portant plus particulièrement sur l'histoire de leur pénétration dans le milieu aquatique. Il a su décrire minutieusement la structure des formes ancestrales d'Ichtyosaures, celle des Placodontes du Trias, et reconstituer, s'appuyant sur des critères anatomiques, le mode de vie de ces animaux qui de la terre ferme gagnaient ensuite la haute mer. Son étude du fameux *Tanystropheus*, à la fois Reptile volant et Reptile terrestre, est œuvre de maître. Également historien des sciences, il a laissé à ce propos des travaux riches en considérations très personnelles.

Ce grand ami de notre pays, cet esprit original, marqué de dons très divers, avait été élu correspondant de notre Académie en 1957.

L'éminent astronome américain **Otto Struve**, né à Kharkov en 1897, est mort à Berkeley, le 6 avril 1963. Professeur à l'Université de Chicago, il dirigea successivement les observatoires Yerkes, Mc Donald au Texas, puis le Département astronomique de l'Université de Californie, à Berkeley et fut le leader incontesté de la spectroscopie stellaire; il contribua aussi, par sa forte empreinte, à l'étude de la physique de la matière interstellaire, de la spectroscopie des nébuleuses gazeuses, de celle des étoiles carbonées froides, enfin des étoiles singulières. Nous l'avions associé à notre Compagnie, comme correspondant, en 1958.

MESSIEURS,

En rédigeant ces lignes où nous nous efforcions de dégager quelques-uns des mérites insignes de nos confrères disparus, il n'aurait été possible de relever pour aucun d'eux le moindre indice qui eût pu ouvrir à la critique une désignation ratifiée par le pouvoir de leurs œuvres et par l'exemple de leurs vies. Il nous reste cette certitude qu'ils ont honoré grandement notre Compagnie en honorant notre pays. Pour tout dire, l'Académie avait bien choisi. Elle est restée dans les traditions qui l'ont créée et qui ont assuré sa sauvegarde, maintenue au travers de trois siècles de soubresauts, de batailles, de révolutions, d'angoisses et de résurrections. En vérité, l'Académie reste à l'avant-garde de la création scientifique grâce aux individualités qui la composent. Mais cette somme ne suffit pas à établir la politique de l'édifice qu'elle constitue. L'Académie doit, non seulement s'adapter au mouvement des circonstances dont le moteur est le progrès des sciences, mais tenter d'en influencer certaines tendances déraisonnables, intervenir dans toute la mesure où vis-à-vis des pouvoirs publics elle en a le droit et plus encore le devoir. Certes, elle s'aligne, mais avec précaution, sur certaines nécessités de l'heure. Pour son propre recrutement — si je puis employer ce mauvais mot — elle vient de supprimer toute barrière entre les candidatures de Paris et celles de province, elle se préoccupe de l'augmentation du nombre de ses correspondants, elle a plus largement ouvert sa division des membres libres, répondant à l'accélération démographique, aux appels de la décentralisation, aux réalités culturelles et scientifiques de nos provinces, et à l'imposition des disciplines nouvelles. Mais en un siècle où l'instantanéité remplace trop souvent la réflexion, le bruit la méditation, la technique l'habileté manuelle, et le flash le miroir, dans un siècle où les deux mots d'ordre essentiels sont *aller vite* et *mettre en pièces*, elle constitue un foyer d'équilibre, pour tout dire un frein non pas à l'élan, non pas et surtout pas à l'indiscipline de l'esprit qui est souvent une qualité essentielle du savant, mais à l'incohérence et à la confusion dans l'organisation même, j'entends la mise en œuvre des principes qui conduisent l'avenir. En ce rôle qui touche à nos sources et à l'épanouissement de la pensée nationale, elle défend tout d'abord la souveraineté même de l'Institut de France dont elle n'est que l'une des cinq compagnies. Cette glorieuse enceinte que des hommes de science surtout occupent aujourd'hui, c'est celle où tous les membres de cette Maison se rejoignent

dans la diversité de leurs activités et de leurs aspirations qui appartiennent à l'esprit même de notre Histoire et de la Nation, selon notre civilisation qui est notre propre construction et dont notre culture est en quelque sorte la monnaie et la richesse exportable. Le bruit, voire le fracas des voix extérieures, qui prennent possession de la rue, réclament aujourd'hui des moyens de mieux répondre aux exigences légitimes d'une jeunesse pressante et pressée, emportée dans un mouvement impétueux vers des domaines qui n'étaient il y a peu d'années encore que ceux d'une minorité, mais une jeunesse qui, ballotée dans la versatilité des conseils, des directives, des décisions et des incertitudes, est livrée à la fois à son découragement et à des excitations souvent éloignées de la raison. Car le déséquilibre du siècle n'affecte pas seulement les rapports entre la Nature et l'Homme, mais le présent de l'Homme et son avenir dans toute la mesure où l'avenir est déjà contenu dans le présent. Les terres de conquête ont changé de sens et de destination. Les jeunes hommes pour satisfaire à notre instinct invariable d'expansion, de curiosité, à leur situation, n'ont plus à leur disposition ni désert de sable, ni arpents de neige, ni même somptueux ou tristes tropiques à découvrir, à conquérir et à conserver. L'immensité des provinces de la science et de la technique — terme dissocié du suffixe qui y ajoutait le logos des Grecs — semble leur ouvrir de multiples acquisitions, et la somme d'efforts qui les favorisent appartient aux plus hauts devoirs de l'État.

Mais ce que beaucoup d'entre nous semblent craindre, ce n'est pas tellement ce mouvement qui est un signe de réveil du pays, et dont les conséquences pratiques, matérielles, budgétaires sont à résoudre très rapidement dans des conditions difficiles, c'est bien le sens profond qui s'attache au mouvement d'agitation prématurée et incessante qui en est la traduction. Il n'est pas question de nier ou de sous-estimer les résonances à travers le monde du magnifique effort de l'industrie française, traduction nouvelle de l'esprit créateur et inventif d'un peuple — j'entends de ses ingénieurs — guidé par ses qualités de toujours ne l'oublions pas, ni de considérer la part que cela représente dans une bataille que notre pays est actuellement en train de gagner. C'est ce terme de *prestige* qui inquiète certains d'entre nous, car il devrait s'agir en vérité de placer ce résultat non point au départ en l'imposant, mais à l'arrivée sans chercher à l'atteindre. Il est comme un fruit qui mûrit lentement avant de tomber dans le panier de la récolte; c'est la sève et le soleil qui le grossissent, non pas le seul désir des hommes. Il y aurait à discuter de ces

trois termes et de leurs respectifs périmètres : le prestige, la puissance et l'imposition au respect. Ce n'est pas de ce côté que mon propos s'infléchira, sauf pour répéter qu'il est mieux de ne pas mettre la charrue avant les bœufs. Ainsi, après l'hémorragie de 1914, notre défaite de 1940 n'explique-t-elle pas, en partie au moins, quelques omissions dans des récompenses pour lesquelles aujourd'hui certains de nos jeunes chercheurs éprouvent et révèlent leur obsession, alors qu'autrefois et assez récemment encore ceux qui en furent les glorieux bénéficiaires n'ont certainement pas pensé à ces suprêmes distinctions quand ils découvraient ce qui devait, par la suite, les y mener. Il n'y a pas de pureté scientifique, il n'y a pas de savant sans désintéressement, ni d'objectif sans le bonheur de découvrir, de découvrir d'abord pour sa propre jouissance. Nuls soubresauts d'une époque ne sauraient suffire à modifier cette certitude marmoréenne.

S'il est d'évidence que le déroulement vertigineux du progrès technique emporte notre époque vers des avenirs peu perceptibles, il est encore certain que cette accélération laisse loin derrière elle ce que pourrait exiger une meilleure connaissance de nous-même. C'est sans nul doute l'une des conséquences dramatiques de cette nouvelle optique dont je découvrais le reflet l'autre jour à la lecture d'un important document publié par un vaste et puissant groupe officiel européen sur l'organisation scientifique. Je ne décelais, au long de ce rapport, aucune allusion au souci que beaucoup parmi nous manifestent à l'égard de notre propre capital de réflexion et de morale. Les titres de chapitres s'inspiraient — je note — des rapports entre la politique et la science, l'internationalisation de celle-ci, l'aide technique aux pays sous-développés, la planification et la liberté scientifiques, les objectifs économiques de la recherche. On y trouvait des phrases comme celle-ci : le prestige d'une nation ne dépend plus que de ses réalisations techniques; toutes les études doivent aboutir à des choix politiques servant des plans concrets, soit par l'établissement de programmes scientifiques, soit par l'abandon d'activités périmées ou marginales. Ce dernier souhait m'a paru d'ailleurs en flagrante contradiction avec la signification même de la science et ce qui domine son horizon, j'entends la liberté, et ses promesses secrètes, car c'est aussi dans des domaines scientifiques en sommeil que les découvertes imprévisibles pourraient se révéler avec le plus de vigueur, en profitant des progrès, d'autre part réalisés dans des disciplines placées en surplomb par la vitesse de leurs perfectionnements. Mais, par contre, dans le document que je cite, fort bien rédigé d'ailleurs, aucune allusion à l'homme, aucun

propos sur les conseils légués par un prestigieux passé, rien sur l'humain, l'individualité du savant, sur cet esprit d'aventure qui dirigeait celui-ci vers la conquête d'une découverte et non pas vers l'aboutissement d'un déclic préparé, sollicité, annoncé avant qu'il ne se joue; aucun espoir, semblerait-il, hors du progrès de nos entreprises atomiques ou spatiales. Le contour d'une gigantesque termitière aurait pu se profiler en cul-de-lampe sur la dernière page de cet opuscule. Non que j'en renie le contenu. Ce qu'on appelle prétentieusement l'ère atomique — il y eut celle des animaux de trait, celle du moteur à explosion, celle de l'énergie hydraulique — est une époque passionnante non seulement pour l'avancement matériel, mais pour l'humanisme moderne, si l'on savait en appliquer les conséquences comme un prodigieux enrichissement et non pas comme un bouleversant saccage. Mais peut-on considérer ces efforts portés par la tension extrême de l'esprit comme la traduction vers l'aboutissement d'une force évolutive dont l'espèce humaine, à la mesure des transformations de toutes les espèces vivantes qui l'ont précédée, porterait aujourd'hui le flux et le pouvoir vers ce qui serait, en définitive, son ultime destinée, c'est-à-dire s'identifier aux capacités créatrices de la Nature elle-même, ou bien, en admettant que le progrès matériel n'est plus synchrone d'une évolution spirituelle et morale, doit-on plus raisonnablement croire au mouvement pendulaire et admettre que rien n'est changé dans les sources et les possibilités potentielles de l'Homme depuis 30 000 ans. C'est là le choix insoluble auquel est attachée la propre philosophie de chacun.

Et c'est ainsi que je mesure dans le fascicule en cause les omissions, et elles me paraissent angoissantes pour cette seule raison qu'on les ait faites. On sent d'autre part à la lecture de ce document marqué d'un esprit qui n'est pas le nôtre combien il est proche, sans le savoir, de cette mentalité à laquelle participent beaucoup de défaitistes de la génération scientifique actuelle, déjà livrés par leur reniement au sacrifice de notre langue sur l'autel de leur impatience et de leur vanité, ouverte à l'imposition d'un seul langage universel propre à la rédaction des œuvres scientifiques, non-sens en même temps que mortelle capitulation. Oui, il devient très difficile de placer son raisonnement et sa conviction sur l'orbe d'une définition de la science qui appartienne véritablement à la raison humaine telle que le passé l'a façonnée, au gré du progrès de la connaissance dont on oublie combien de siècles nous ont permis d'en poursuivre la course. A-t-on modifié l'espèce humaine parce qu'on fait éclater le milieu où elle s'est épanouie, la sylve d'où elle est sortie, le parc au travers duquel

elle a fait fructifier, lentement, ses pensées ? L'homme compose-t-il, depuis que ce siècle s'est ouvert comme un cratère, une autre espèce dont la physiologie, la morale, la sensibilité, seraient aussi radicalement différentes de celles de nos ancêtres que le sont la pirogue de ceux-ci du sous-marin atomique de notre temps ?

En vérité, on peut comparer ce brusque passage dont notre époque est le prolongement à celui qui conduisit de la voûte romane, basse, idéale de simplicité, modeste, avare de matière, à la voûte gothique, téméraire, orgueilleuse, dispendieuse, qui déjà obligeait les yeux à se lever vers les espaces interstellaires. Ne serait-on pas tenté de dire que cette dernière — symbole du génie constructif de l'Europe — a conduit celle-ci vers la conquête, puis vers la perte de ses Empires. Et cependant, ne l'oublions pas, aujourd'hui, malgré les saignées, c'est son triomphe que l'Europe répand sur le monde qu'elle a déjà conquis, pour sa propre inquiétude, peut-être un jour pour son malheur. Elle pénètre, elle s'insinue, elle étouffe, elle impose et elle dissout. Le pain tend à remplacer le riz, la bière succède au thé, les chapeaux mous aux *cái nón* des Tonkinois, les blouses en nylon aux kimonos de soie naturelle. Il y a peut-être moins de place pour nous outre-mer, mais il en restera bientôt moins encore pour la culture et pour les mœurs de ceux dont c'était le patrimoine sacré. Il semble qu'il n'y ait plus de terrain de compréhension entre celui qui contemple et celui qui conquiert. Pas mieux qu'entre le laboureur et le guerrier.

Mais revenons au motif : science et enseignement. Et à nous aussi, ici même.

Dans cette conjonction du meilleur et du pire, l'Académie n'aurait-elle pas le droit de pénétrer dans les conseils dont s'entoure le Gouvernement ? Est-il justifié que le pourcentage de ses participants à ce propos n'ait cessé d'être minime dans les comités des sages — ce qui est un paradoxe — ou de s'affaiblir dans les commissions du Centre National de la Recherche Scientifique ? N'aurions-nous pas le droit de nous exprimer clairement dans un imbroglio qui, sur certains de ses secteurs, confine au non-sens ? Autant les nécessités de la décentralisation de l'enseignement supérieur et de la recherche s'imposent, autant la pulvérisation des moyens et le saupoudrage dont on couvre le territoire semblent marqués d'un illogisme qui conduit et qui conduira à l'inverse du but cherché. On a créé et l'on créera des collèges universitaires et surtout des facultés dans des villes secondaires qui resteront cependant en dehors de la loi de l'émulation. Et chaque fois ce seront des bibliothèques nouvelles, des labo-

ratoires coûteux de physique, des fonctionnaires administratifs, des professeurs en nombre insuffisant ou parfois insuffisamment qualifiés qu'on y introduira, un enseignement qui souvent restera moyen. Comment tirer de cette multiplicité les raisons de concurrencer véritablement l'Université de Paris vers laquelle la montée estudiantine se poursuit, et où l'on parle de créer maintenant quatre nouvelles Universités? La seule politique de raison serait, à notre sens, de développer et de spécialiser les grandes forteresses universitaires de province qui ont fait leurs preuves ou qui ont les possibilités de les montrer — ce qui a été déjà réalisé, à Grenoble par exemple. Alors, celle de Paris découvrirait devant elle d'autres modèles de comparable importance. La décentralisation, c'était cette opération-là, et ceux qui en ont la responsabilité le savent bien. Et pour répondre à la nécessité de porter les efforts vers la conjonction de la physique nouvelle et de la biologie, et pour construire ce pont entre la matière et l'esprit — ce qui était désirable, ce qui l'est —, c'est bien de mieux grouper certains laboratoires au sein de centres de collaboration où, autour de problèmes nouveaux, proches de la maturité, physiciens, chimistes et biologistes puissent se retrouver côte à côte; mais là seulement où, par la haute compétence des hommes, le résultat du jeu peut être assuré.

Mais serait-ce juste de porter les critiques sur ceux qui tiennent compte des conseils qu'on leur livre, quoiqu'ils n'aient pas sollicité les nôtres ? L'incohérence ne vient-elle pas également de mots d'ordre inspirés par la démagogie ou par un égoïsme traditionnel dont nous recevons l'écho, par exemple dans les propositions faites par plusieurs Facultés de province pour la création de nouveaux doctorats de 3e cycle ?

Quand je lis les propositions de certaines d'entre elles — la minorité, je dois le dire — je réponds que ce n'est pas sérieux. L'une des Facultés des Sciences, où quatre doctorats existaient, demande la création immédiate de 21 autres. Une Faculté de Droit propose celle de 32 nouveaux enseignements de doctorat de 3e cycle. Bien entendu, le même professeur fera trois, quatre, cinq enseignements différents. Je comprends fort bien qu'on se prépare à faire face à l'offensive démographique, mais je me demande si l'on ne va pas au devant de l'hypertrophie à laquelle elle conduit. La multiplication des spécialités n'exige que plus encore une culture scientifique générale étudiée avec attention, et non pas la création de 428 certificats de licence, en sciences seulement, dont 21 de technologie.

Est-il nécessaire de créer un enseignement avec quatre ou cinq professeurs pour un ou deux candidats de doctorat ? Comment faisait-on

autrefois, à une époque où les thèses valaient aisément, dans l'ensemble, celles qui voient aujourd'hui le jour ? A quoi se réduit donc l'effort personnel du candidat ? N'y-a-t-il point des bibliothèques, des archives, des bulletins bibliographiques? Les futurs docteurs n'ont-ils pas le devoir de réaliser également avec leurs propres moyens intellectuels, leurs efforts, leur perspicacité personnelle, la tâche à laquelle ils prétendent pouvoir se livrer — j'entends en dehors des conseils et des contrôles indispensables ? En fait, ce seront les meilleurs étudiants les victimes.

C'est dans le sens de cette même facilité qu'on apprend sans étonnement mais avec inquiétude les premières conclusions d'une commission récente, prête à réduire les mathématiques spéciales pour l'entrée dans les grandes Écoles d'ingénieurs, et à supprimer un concours que remplaceraient la moyenne des notes et une conversation avec quelque membre d'un jury dont on ne comprend plus ce que pourrait être son rôle. Va-t-on torpiller cette glorieuse et internationale réputation attachée à quelques grandes Écoles dont la diversité des tendances faisait la richesse, la compétence et notre position privilégiée actuellement en Amérique du Sud, en Iran, en Australie et ailleurs ? Va-t-on accélérer ce regrettable et funeste mouvement qui tendrait à faire perdre aux grandes Écoles les particularités de leur structure, à les introduire de plus en plus dans une Université qui tend exagérément à mobiliser les disciplines d'application ? En fait, c'est cette émulation, tirée de deux régimes différents, qui a construit l'excellence de nos cadres d'ingénieurs, l'Université ayant ses fenêtres et les grandes Écoles les leurs.

Mais a-t-on véritablement le droit d'affirmer encore que nous manquons terriblement d'ingénieurs ? Des hommes compétents ne sont pas de cet avis. Ce dont nous manquons c'est de techniciens, de contremaîtres qualifiés, de manipulateurs exercés, d'ingénieurs d'application. On a créé à Lyon un Institut qui a ouvert beaucoup d'espérances. On en crée trois autres. La logique conduirait à penser que ces quatre institutions, liées aux mêmes obligations, seraient construites selon le même type, exactement comme il y avait trois Écoles d'Arts et Métiers et trois Écoles nationales d'Agriculture — et cela, c'était la décentralisation. Pas du tout. Chacun de ces Instituts réclame sa propre autonomie de structure, ses propres statuts, sa personnelle administration. N'y a-t-il pas là, encore, une aberration : d'un côté, on confond ce qui doit rester dissemblable, de l'autre, on sépare ce qui s'inspire exactement des mêmes nécessités et en des lieux différents, comme il se devait.

Quant au sommet, il n'est point non plus à l'écart de cet émiettement. Trop de conseils supérieurs, trop de comités; ailleurs, trop de créations, trop de prolifération, trop d'individualismes, trop d'intérêts personnels. La politique de la raison était de faire vivre d'abord ce qui avait fait ses preuves, ce qui demandait une oxygénation régénératrice. Cette réalisation magnifique qui a été et qui reste le Centre National de la Recherche Scientifique se trouve exposée à la nécessité de combler les déficiences nées de l'insuffisance des moyens donnés à certaines Facultés importantes. Les vides, c'est le C. N. R. S. qui est appelé à les combler. Il n'était pas spécialement fait pour cela. Il a rendu, il rend trop de services pour que nous ne soyons pas tentés de l'empêcher de les diluer dans des responsabilités trop étendues. Mais il serait d'une injustice coupable de ne pas admettre que depuis peu d'années, en ce qui concerne les recherches, et malgré les réserves que je me suis permis d'introduire dans cette allocution, un vigoureux effort d'équipement a été réalisé que les scientifiques n'ont pas le droit d'oublier.

Quant au rôle et à la chance de la France, ce ne sont pas d'exporter partout des hommes sans un sévère contrôle. C'est, pour faire pièce aux autres, d'y envoyer non seulement des maîtres, des enseignants, des ingénieurs, mais des consuls, j'entends qui méritent d'apporter au loin une image de notre propre visage, de répondre aux espérances de ceux parmi nos amis qui nous ont fait confiance et qui sauront nous juger sur ceux-là mêmes que nous aurons choisis.

Il eût été dans le sens de la logique que les gouvernements continuassent à considérer l'Académie comme l'un de ses plus sûrs conseillers — ainsi qu'ils le faisaient il y a un siècle et plus —. Il eût été dans l'intérêt du pays que certains membres de l'Académie pussent apporter aux pouvoirs publics l'appui d'une autorité, celle d'hommes à la fois en pleine activité et ayant eu le temps de réflexion fertile.

Quand il s'est agi de mettre enfin un peu d'ordre dans l'imbroglio qu'avait fait naître un projet téméraire de réforme des études médicales, c'est de l'Académie des Sciences qu'est venue la protestation qui a abouti à une consultation de M. le Ministre de l'Éducation Nationale. A la suite de quoi les méfaits ont été réduits, mais sait-on à la veille de quelles difficultés après ce bouleversement excessif les études médicales se trouvent placées ?

En vérité, abordons de front le fond du problème. C'est cette tendance que nous dénonçons : se complaire à détruire un édifice qui selon les trois enseignements primaire, secondaire et supérieur fut une gloire de l'Université française; cette obsession d'une époque, cette sorte de manie érigée en

système selon quoi on modifie, on désarticule, est à l'origine de la confusion que nous déplorons. Il y avait des réformes à apporter, indiscutables, nécessaires, même importantes. Mais on les a faites au jour le jour parce que, non préparées, elles ne pouvaient que naître de palliatifs. On a peu à peu commencé de démolir un ensemble équilibré qui faisait l'admiration de nombreux étrangers ou l'inspiration de leurs systèmes; certes il exigeait des retouches mais non pas une dislocation. Le point de naissance de telles réformes n'est pas d'hier; pour certaines, elles datent de six ou sept ans, mais nous récoltons le fruit de ces erreurs nées du désir de bien faire sans doute, mais aussi d'un illogisme dont les effets actuels sont le prolongement.

J'écrivais ces lignes, certain soir de l'autre semaine, auprès de ces instruments perfectionnés qui nous conduisent un peu plus loin, toujours plus loin, et sans savoir quand, dans le secret des structures. Le silence environnant de ce grand Jardin dont le Roi fit don à la Convention n'était troublé, et rarement, que par le cri de quelque félin prêt à s'endormir. Et ce soir là, je me suis souvenu que j'avais le droit de m'échapper hors de l'enclos où l'attention se rive et se dissout dans son moule, j'entends hors du laboratoire, ce lieu qui m'est dévolu. Et c'est ainsi que je suis monté jusqu'au Sacré Cœur.

La lune enveloppait la Cité immense d'une lumière très douce, comme impalpable, glissant ses rayons irréels sur le glacis des toits, dans les puits des cours, une lumière ineffable, née du silence, et comme éternellement égale. Et je pensais à d'autres nuits où la lune portait ses rais sur les cimes des mélèzes, sur les grands prés assoupis, sur la neige qui lui retournait les irisations de ses cristaux, sur les flots mouvants jouant avec ses clartés que fendait le navire. Chaque milieu était transformé, devenu à la fois muet et vivant. Car si le soleil est comme la science, s'il éblouit, s'il domine, la lune est le soleil de la Nuit, celui qui fait luire pour l'Homme ses promesses de refuge. Elle est le prologue terrestre au définitif repos, l'astre du rêve et du sommeil, celui de l'Orient. C'est lui seul qui éclaire les tombes des morts et les colossales statues du Bayon. Car le soleil les défigure et les altère.

Devant cette nouvelle Lutèce en partie somnolente où la lumière lunaire adoucissait le scintillement de celles des hommes, je gardais de Paris l'image immuable qu'il conservera, au-delà des révolutions d'un siècle qui ne peut rien prévoir de ce que seront ceux qui le suivront. Les demains sont l'inconnu, mais l'homme restera l'homme, et Paris demeurera la Cité. Et la prospective n'est qu'une théorie.

Alors je sentis que j'oubliais où je m'étais trouvé l'heure précédente et qui j'étais. Et je me laissais aller à une sorte de coupable détachement. Vanité des vanités humaines. Malgré tout ce que nos inventions ont apporté, malgré l'encombrement mécanique des moteurs dans les rues étouffantes et étouffées — sauf aux mois d'été, sauf aux matins des Dimanches, quand Paris retrouve Paris —, l'essentiel demeure, pareil malgré les vents qui secouent les feuilles du Luxembourg et font se contredire les cris sur le boulevard Saint-Michel, puisque l'esprit subsistera, que l'Homme demeurera. Et que ce soit sous l'ampoule électrique, ou la lampe de pétrole, ou la mèche à huile, chaque soir, derrière ces toits clairs-obscurs que je devinais sous la lune, l'homme et la femme se retrouvent, et se retrouveront, et l'humanité se renouvelle et se renouvellera sans fin. Et Paris restera ce qu'il fut. Tant que la France vivra, faible ou grande, exsangue ou puissante.

Mais, de grâce, Messieurs les architectes, ne construisez plus de casernes universitaires devant l'Ile Saint-Louis, ou de gratte-ciel au-dessus de la Bibliothèque de l'Arsenal.

Et vous, Messieurs les physiciens, Messieurs les cosmonautes, en dirigeant vos fusées vers les lointains objectifs extraterrestres, efforcez-vous de conquérir les plus longs records, évitez de violer l'astre qui donne au repos sa vie pour toujours. Évitez de profaner les souvenirs que gardent les morts qui dorment sous la Lune.

PRIX ET SUBVENTIONS ATTRIBUÉS EN 1963.

MATHÉMATIQUES.

Commissaires : MM. J. Hadamard, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, R. Garnier, J. Leray, M. Fréchet, R. Brard.

PRIX CARRIÈRE (900 F). — Le prix est décerné à M. **André Marchaud**, recteur honoraire, pour l'ensemble de ses travaux en géométrie finie. *Rapporteur :* M. P. Montel.

MÉCANIQUE.

Commissaires : MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, H. Beghin, M. Roy, R. Garnier, J. Leray, A. Lichnerowicz.

PRIX MONTYON (2.800 F). — Le prix est décerné à M. **Pierre Carrière**, ingénieur militaire général des fabrications d'armement, pour ses travaux de mécanique des fluides. *Rapporteur :* M. M. Roy.

PRIX FOURNEYRON (1.290 F). — Le prix est décerné à M. **Yves Guyon**, ingénieur constructeur, pour ses travaux sur les matières précontraintes. *Rapporteur :* M. A. Caquot.

PRIX PONCELET (2.000 F). — Le prix est décerné à M. **Pierre Brousse**, professeur à la Faculté des sciences de Poitiers, pour ses travaux de mécanique des fluides et d'élasticité. *Rapporteur :* M. H. Villat.

ASTRONOMIE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Julia, G. Fayet, P. Montel, A. Danjon, A. Couder, P. Tardi, J. Coulomb, A. Lallemand.

PRIX G. DE PONTÉCOULANT (1.000 F). — Le prix est décerné à M. **Louis Arbey**, astronome à l'Observatoire de Paris, chargé de mission à l'Observatoire d'Alger, pour ses travaux d'astronomie théorique. *Rapporteur :* M. A. Lallemand.

FONDATION ANTOINETTE JANSSEN (800 F). — Les arrérages de la fondation sont attribués pendant cinq ans, de 1963 à 1967, à M. **Pierre Mianes**, astronome à l'Observatoire de Bordeaux, pour ses travaux sur la photométrie des Céphéides. *Rapporteur :* M. A. Lallemand.

FONDATION FRÉDÉRIC FORTHUNY (1.160 F). — Un prix est décerné à M. **Jacques Boulon**, maître-assistant à la Faculté des sciences de Marseille, pour ses travaux sur les vitesses radiales stellaires. *Rapporteur :* M. A. Couder.

GÉOGRAPHIE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, É.-G. Barrillon, R. Courrier, G. Poivilliers, H. Humbert, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart, J Coulomb, A. Gougenheim.

PRIX TCHIHATCHEF (1.800 F). — Le prix est décerné à M. **Henri Rotschi**, océanographe physicien de l'Office de la recherche scientifique et technique Outre-Mer, attaché à l'Institut français d'Océanie, pour ses travaux d'océanographie en Mer de Corail. *Rapporteur :* M. A. Gougenheim.

NAVIGATION.

Commissaires : MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, É.-G. Barrillon, H. Beghin, G. Darrieus, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray, L. Escande, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart, A. Gougenheim, A. Lichnerowicz.

PRIX PLUMEY (4.600 F). — Le prix est décerné à M. **Yvon Bonnard**, ingénieur en chef du Génie maritime, pour ses travaux de métallurgie concernant les appareils moteurs marins, les résultats qu'il a obtenus et les applications qu'il en a faites pour la réalisation des caissons des centrales atomiques, à Chinon. *Rapporteur :* M. R. Brard.

PHYSIQUE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, C. Gutton, G. Ribaud, L. Leprince-Ringuet, F. Perrin, J.-J. Trillat, J. Wyart, J. Lecomte, J. Laval.

PRIX HENRI DE PARVILLE (2.000 F). — Le prix est décerné à M. **Paul Bousquet**, professeur à la Faculté des sciences de Marseille, pour ses travaux d'optique sur les couches minces. *Rapporteur :* M. G. Ribaud.

PRIX PIERSON-PERRIN (2.150 F). — Le prix est décerné à M. **Edmond Brun**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux de thermocinétique en particulier sur les problèmes de rentrée des satellites dans l'atmosphère. *Rapporteur :* M. G. Ribaud.

PRIX PAUL MARGUERITE DE LA CHARLONIE (4.800 F). — Le prix est décerné à M. **René Freymann**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux dans le spectre infrarouge et les microondes. *Rapporteur :* M. J. Lecomte.

FONDATION DANTON (950 F). — Un prix est décerné à M. **André Authier**, sous-directeur du laboratoire de physique théorique au Collège de France, pour ses recherches sur l'effet Borrmann. *Rapporteur :* M. J. Laval.

CHIMIE.

Commissaires : MM. M. Delépine, J. Duclaux, R. Courrier, L. Hackspill, P. Pascal, J. Tréfouël, Ch. Dufraisse, G. Chaudron, G. Champetier, J. Roche.

PRIX MONTYON DES ARTS INSALUBRES (2.800F). — Le prix est décerné à Mme **Pierre-Raymond Auchapt**, née **Jacqueline Tavenaux**, ingénieur au laboratoire de la Station des traitements des effluves du Centre de Marcoule, pour ses études de purification des eaux résiduaires de ce Centre. *Rapporteur :* M. G. Champetier.

PRIX JECKER (6.500 F). — Le prix est décerné à M. **Léo Marion**, professeur au « National Research Council » à Ottawa, pour l'ensemble de ses travaux sur la chimie des alcaloïdes. *Rapporteur :* M. J. Duclaux.

FONDATION CAHOURS (800 F). — Un prix est décerné à M. **Jean-Paul Langeron**, chef de travaux à l'École nationale supérieure de chimie de Paris, pour ses travaux et publications sur le zirconium. *Rapporteur :* M. G. Chaudron.

PRIX PHILIPPE-A. GUYE (820 F). — Le prix est décerné à M. **Jean Besson**, directeur de l'École d'électrochimie et d'électrométallurgie de Grenoble, pour l'ensemble de ses travaux de chimie physique. *Rapporteur :* M. L. Hackspill.

MÉDAILLE BERTHELOT. — La médaille est décernée à M. **Jean Besson**, lauréat du prix Philippe-A. Guye. *Rapporteur :* M. L. Hackspill.

PRIX EN HOMMAGE AUX SAVANTS FRANÇAIS ASSASSINÉS PAR LES ALLEMANDS EN 1940-1945 : RAYMOND BERR, GABRIEL FLORENCE, ANDRÉ WAHL (1.500 F). — Le prix est décerné à M. **Roger Lévy**, directeur de laboratoire au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux de microanalyse organique et pour les éminents services qu'il rend aux chimistes organiciens. *Rapporteur :* M. G. CHAMPETIER.

GÉOLOGIE.

Commissaires : MM. F. Grandjean, R. Courrier, P. Pruvost, R. Perrin, J. Piveteau, G. Delépine, L. Moret, J. Wyart, C. Arambourg, J. Orcel.

FONDATION EDMOND HÉBERT (800 F). — Une bourse d'études est attribuée à M. **Yves Coppens**, attaché de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur les faunes pléistocènes d'Afrique. *Rapporteur :* M. C. ARAMBOURG.

PRIX VICTOR RAULIN (2.950 F). — Le prix est décerné à M. **Jean Viret**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon, pour l'ensemble de son œuvre paléontologique. *Rapporteur :* M. J. PIVETEAU.

PRIX ANDRÉ-C. BONNET (5.000 F). — Le prix est décerné à M. **Jean-Pierre Lehman**, professeur au Muséum national d'histoire naturelle, pour l'ensemble de ses travaux sur la paléontologie des Vertébrés. *Rapporteur :* M. J. PIVETEAU.

FONDATION LUCIEN CAYEUX (800 F). — Les arrérages de la fondation sont attribués à M. **Pierre Maurel**, attaché de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux de pétrographie sédimentaire. *Rapporteur :* M. J. WYART.

FONDATION PAUL FALLOT (800 F). — Les arrérages de la fondation sont attribués à M. **François Fernex**, ingénieur-géologue de l'Université de Genève, pour lui permettre de poursuivre ses études géologiques sur le terrain dans le Sud-Ouest de la province de Murcie (Espagne). *Rapporteur :* M. P. PRUVOST.

BOTANIQUE.

Commissaires : MM. G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Combes, P.-P. Grassé, H. Humbert, R. Dujarric de La Rivière, L. Plantefol, R. Gautheret.

PRIX MONTAGNE (1.500 F). — Le prix est décerné à M. **Pierre Bourrelly**, sous-directeur de laboratoire au Muséum national d'histoire naturelle, pour l'ensemble de ses travaux sur les Algues d'eau douce d'Europe et des régions chaudes. *Rapporteur :* M. R. HEIM.

PRIX FOULON (2.500 F). — Le prix est décerné à M. **Jean-Louis Guignard**, assistant à la Faculté de pharmacie de Paris, pour ses « *Recherches sur l'embryogénie des Graminées et autres Monocotylédones* ». *Rapporteur :* M. R. SOUÈGES.

PRIX AUGUSTE CHEVALIER (1.450 F). — Le prix est décerné M. **Henri Jacques-Félix**, directeur de recherches à l'Office de la recherche scientifique et technique Outre-Mer, pour ses travaux sur les Graminées d'Afrique tropicale. *Rapporteur :* M. H. HUMBERT.

ZOOLOGIE.

Commissaires : MM. P. Wintrebert, L. Fage, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, C. Bressou, Em. Fauré-Fremiet, E. Wolff, N....

PRIX POUCHARD (980 F). — Le prix est décerné à M. **René Canivenc**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Bordeaux, pour ses recherches sur la nidation différée chez le Blaireau. *Rapporteur :* M. R. COURRIER.

ÉCONOMIE RURALE.

Commissaires : MM. R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, M. Lemoigne, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, C. Bressou, M. Fontaine, R. Gautheret, A.-R. Prévot.

PRIX FOULON (2.500 F). — Le prix est décerné à M. **Richard Vibert**, directeur du laboratoire d'hydrobiologie de Biarritz, pour ses travaux sur l'aménagement des eaux douces. *Rapporteur :* M. M. Fontaine.

MÉDECINE ET CHIRURGIE.

Commissaires : MM. Ed. Sergent, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, J. Tréfouël, A. Lacassagne, R. Fabre, F. de Gaudart d'Allaines, R. Debré, R. Turpin, H. Bénard, G. Cordier.

PRIX MONTYON (5.000 F). — Le prix est décerné à M. **Maurice Lamy**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, pour ses publications de pédiatrie et de génétique médicale. *Rapporteur :* M. R. Turpin.

PRIX BRÉANT. — Un prix de 3.600 F est décerné à M. **Le Tan Vinh**, maître de recherches à l'Institut national d'hygiène, pour ses travaux d'anatomie pathologique sur la listériose néo-natale. *Rapporteur :* M. R. Debré.

PRIX CHAUSSIER (2.800 F). — Le prix est décerné à M. **André Defranoux**, chef de clinique à la Faculté de médecine de Paris, pour ses recherches expérimentales et thérapeutiques sur l'hormone somatotrope humaine. *Rapporteur :* M. R. Turpin.

PRIX ARGUT (1.300 F). — Le prix est décerné à M. **Vincent Donnet**, professeur à la Faculté de médecine de Marseille, pour ses travaux de médecine expérimentale. *Rapporteur :* M. L. Binet.

PRIX ALPHONSE LAVERAN (800 F). — Le prix est décerné à M. **Georges Fabiani**, professeur à la Faculté de médecine de Grenoble, pour ses travaux sur le paludisme expérimental. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

CANCER ET TUBERCULOSE.

Commissaires : MM. L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, A. Lacassagne, F. Perrin, F. de Gaudart d'Allaines, R. Gautheret, R. Debré.

PRIX BARIOT-FAYNOT (1.000 F). — Le prix est décerné à M. **Jacques Gerbeaux**, médecin chef du service de phtisiologie infantile de l'Hôpital Léon Bernard, pour ses travaux sur la tuberculose de l'enfant. *Rapporteur :* M. R. Debré.

FONDATION ROY-VAUCOULOUX (2.900 F). — Un prix est décerné à M. **Georges Barski**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique à l'Institut Gustave-Roussy, pour son travail sur la production, en culture mixte, de deux souches cellulaires différentes des clones de caractère hybride. *Rapporteur :* M. A. Lacassagne.

PRIX LOUISE DARRACQ (900 F). — Le prix est décerné à M. **Pierre Manigault**, chef de service à l'Institut Pasteur, pour ses recherches sur la production de tumeurs chez les plantes par l'inoculation d'extraits d'*Agrobacterium tumefaciens*. *Rapporteur :* M. R. Gautheret.

PHYSIOLOGIE.

Commissaires : MM. L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, R. Fabre, M. Fontaine, R. Gautheret.

PRIX MONTYON (2.800 F). — Le prix est décerné à M. **Marcel Noix**, docteur ès sciences, pour ses travaux de radio-physiologie. *Rapporteur :* M. L. Binet.

PRIX LA CAZE (4.600 F). — Le prix est décerné à feu **Fernand Jourdan**, professeur à la Faculté mixte de médecine et de pharmacie de Lyon, pour ses travaux de physiologie appliquée. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE.

Commissaires : MM. L. de Broglie, É.-G. Barrillon, R. Courrier, G. Darrieus, G. Poivilliers, G. Ribaud, H. Parodi, R. Perrin, A. Léauté, L. Velluz, M. Ponte.

PRIX CAMÉRÉ (2.000 F). — Le prix est décerné à M. **Ivan Peychès**, directeur des services de recherches de la Compagnie Saint-Gobain, pour ses travaux sur l'industrie et les propriétés des verres. *Rapporteur :* M. G. Ribaud.

STATISTIQUE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Courrier, M. Fréchet, R. Brard.

PRIX MONTYON (2.800 F). — Le prix est décerné à M. **Jules Dubourdieu**, professeur au Conservatoire national des arts et métiers, pour ses travaux sur les assurances et la théorie des risques. *Rapporteur :* M. P. Montel.

HISTOIRE ET PHILOSOPHIE DES SCIENCES.

Commissaires : MM. M. Delépine, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, L. Fage, R. Courrier, R. Heim, R. Garnier.

PRIX BINOUX (1.950 F). — Le prix est décerné à M. **André Hahn**, conservateur en chef de la Bibliothèque de la Faculté de médecine de Paris, pour ses travaux concernant l'histoire de la médecine. *Rapporteur :* M. L. Binet.

OUVRAGES DE SCIENCES.

Commissaires : MM. R. Heim, G. Poivilliers, L. de Broglie, R. Courrier, G. Ribaud, L. Fage, J. Duclaux.

PRIX HENRI DE PARVILLE (1.850 F). — Le prix est décerné à M. **Jean Théodoridès**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour l'ensemble de ses publications sur l'histoire des sciences. *Rapporteur :* M. P.-P. Grassé.

PRIX GÉNÉRAUX.

PRIX FONDÉ PAR L'ÉTAT : GRAND PRIX DES SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES (20.000 F). — Commissaires : MM. R. Courrier, M. Delépine, P. Pascal, Ch. Dufraisse, G. Chaudron, G. Champetier, J. Roche; F. Grandjean, P. Pruvost, J. Piveteau, J. Wyart, C. Arambourg, J. Orcel; R. Souèges, R. Heim, R. Combes, H. Humbert, L. Plantefol, R. Gautheret; P. Wintrebert, L. Fage, P.-P. Grassé, E. Fauré-Fremiet, É. Wolff, N...; M. Lemoigne, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, C. Bressou, M. Fontaine, A.-R. Prévot; L. Binet, F. de Gaudart d'Allaines, R. Debré, R. Turpin, H. Bénard, G. Cordier; E. Sergent, J. Duclaux, L. Hackspill, J. Tréfouël, A. Lacassagne, E. Guyénot, R. Perrin, A. Vandel, G. Delépine, L. Moret, P. Lépine, L. Velluz, H. Moureu, N..., N....

Le prix est décerné à M. **Pierre Nicolle**, chef de service à l'Institut Pasteur de Paris, pour ses études sur les bactériophages et la lysotypie. *Rapporteur :* M. J. Tréfouël.

PRIX SERRES (2.850 F). — Commissaires : MM. L. Fage, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, E. Fauré-Frémiet, H. Bénard.

Le prix est décerné à M. **Herbert Tuchmann-Duplessis**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, et Mme **Robert Mercier**, née **Lucette Parot**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour leurs travaux d'embryopathologie. *Rapporteur :* M. H. BÉNARD.

PRIX PETIT D'ORMOY (7.300 F). — Commissaires : MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, G. Ribaud, R. Garnier.

Le prix est décerné à M. **Jean Dieudonné**, professeur à l'Institut des hautes études scientifiques, pour l'ensemble de ses travaux d'algèbre et d'analyse. *Rapporteur :* M. G. JULIA.

PRIX ESTRADE-DELCROS (1.900 F). — Commissaires : MM. M. Delépine, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre.

Le prix est décerné à Mlle **Geneviève Cateigne**, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur, pour l'ensemble de ses travaux sur la grippe. *Rapporteur :* M. R. DUJARRIC DE LA RIVIÈRE.

PRIX LE CONTE (18.000 F). — Commissaires : MM. R. Heim, G. Poivilliers, L. de Broglie, R. Courrier.

Le prix est décerné à M. **Henri-V. Vallois**, directeur de l'Institut de paléontologie humaine, pour ses travaux de paléontologie et de préhistoire. *Rapporteur :* M. M. FONTAINE.

PRIX PARKIN (1.180 F). — Commissaires : MM. M. Delépine, L. Binet, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, L. Hackspill, R. Heim, J. Tréfouël.

Le prix est décerné à M. **Alexandre Barrieu**, docteur en médecine, pour ses travaux sur les applications de l'anhydride carbonique aux artérites et aux coxarthroses. *Rapporteur :* M. R. FABRE.

PRIX AIMÉ BERTHÉ (1.800 F). — Commissaires : MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, R. Garnier, J. Coulomb.

Le prix est décerné à Mme **Maurice Vincent**, née **Josette Geisse**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur la dispersion dans l'infrarouge. *Rapporteur :* M. J. LECOMTE.

PRIX LONCHAMPT (3.700 F). — Commissaires : MM. M. Delépine, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, J. Tréfouël, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre.

Le prix est décerné à M. **Jean-Émile Courtois**, professeur à la Faculté de pharmacie de Paris, pour ses travaux sur les dérivés phosphorés importants dans le métabolisme de l'homme et des animaux. *Rapporteur :* M. R. FABRE.

PRIX HENRI BECQUEREL (2.350 F). — Commissaires : MM. R. Heim, G. Poivilliers, L. de Broglie, R. Courrier ; A. Caquot, L. Fage.

Le prix est décerné à M. **Joseph Mattler**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux sur la luminescence. *Rapporteur :* M. J. LECOMTE.

PRIX CHARLES-LOUIS DE SAULSES DE FREYCINET (6.700 F). — Commissaires : MM. R. Heim, G. Poivilliers, L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, L. Fage.

Le prix est décerné à M. **Bernard Pullman**, professeur à la Sorbonne, et à Mme **Bernard Pullman**, née **Alberte Bucher**, directeur de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour leurs recherches en biochimie quantique. *Rapporteur :* M. L. DE BROGLIE.

PRIX DU GÉNÉRAL MUTEAU (1.200 F). — Commissaires : MM. M. Delépine, L. Fage, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Brard, A. Léauté.

Le prix est décerné à M. **Eugène Dupuy**, directeur du Service de recherches de la Compagnie de Chatillon-Commentry, à Montluçon, pour l'ensemble de ses travaux de sidérurgie et particulièrement sur les produits réfractaires. *Rapporteur :* M. G. CHAUDRON.

PRIX LAURA MOUNIER DE SARIDAKIS (1.000 F). — Commissaires : MM. R. Heim; L. de Broglie, R. Courrier; G. Ribaud, J.-J. Trillat; M. Delépine, L. Hackspill; L. Binet, F. de Gaudart d'Allaines.

Le prix est décerné à M. **André Collet**, chargé de cours d'histologie à l'École nationale de médecine et de pharmacie d'Amiens, pour ses travaux sur l'action des poussières minérales sur les organismes vivants et sur leur intervention à l'origine des maladies pulmonaires. *Rapporteur :* M. A. Policard.

PRIX MARIE GUIDO TRIOSSI (14.000 F). — Commissaires : MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, G. Ribaud, R. Garnier.

Le prix est décerné à M. **Jean Mandel**, professeur à l'École polytechnique, pour l'ensemble de ses travaux sur l'élasticité et la mécanique. *Rapporteur :* M. R. Garnier.

PRIX ERNEST DECHELLE (3.500 F). — Commissaires : MM. L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, G. Ribaud, R. Garnier, J. Lecomte.

Le prix est décerné à M. **Robert Capot-Rey**, professeur à la Sorbonne, pour ses travaux sur le Sahara. *Rapporteur :* M. G. Julia.

PRIX DU DOCTEUR ET DE MADAME HENRI LABBÉ. — Commissaires : MM. L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, M. Lemoigne, R. Fabre, P. Lépine.

Deux prix de diététique, de 1.000 F, sont décernés à :

Mlle **Madeleine Marquis**, assistante à la Faculté de médecine de Paris, pour ses recherches sur la déchloruration, sur l'hyperlipémie et sur l'intoxication par champignons. *Rapporteur :* M. L. Binet;

M. **Jean Adrian**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur les vitamines B et les amino-acides. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

Deux prix d'enseignement ménager, de 1.000 F, sont décernés à :

Mme **François Augé**, née **Fernande Fromenteau**, inspectrice de l'Enseignement ménager agricole, directrice de l'École d'enseignement ménager agricole de Coëtlogon-Rennes, pour ses travaux sur l'enseignement ménager et ses recherches sur le lait à la ferme. *Rapporteur :* M. M. Lemoigne;

Mme **Paul Launay**, née **Micheline Legras**, chargée d'enseignement au Lycée Paul Bert et au Centre de préparation à l'enseignement des travaux manuels éducatifs et à celui de l'enseignement ménager à Paris, pour l'ensemble des résultats obtenus. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

Un prix de chimie biologique, de 1.000 F, est décerné à M. **Gérard Biserte**, professeur à la Faculté de médecine de Lille, pour l'ensemble de ses travaux sur la structure des acides aminés des protéines. *Rapporteur :* M. M. Lemoigne.

PRIX LOUIS BONNEAU (3.000 F). — Commissaires : MM. R. Heim, G. Poivilliers; L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, L. Fage.

Le prix est décerné à Mlle **Claude Lalou**, chargée de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux relatifs aux pollutions marines par les hydrocarbures cancérigènes. *Rapporteur :* M. J. Bourcart.

PRIX CHARLES DHÉRÉ (2.000 F). — Commissaires : MM. R. Souèges, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, F. Perrin, R. Fabre, M. Fontaine, H. Bénard.

Le prix est décerné à M. **Nguyen-Van Thoai**, directeur de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur les guanidines monosubstituées naturelles et leurs phosphagènes. *Rapporteur :* M. J. Roche.

PRIX CHARLES LÉOPOLD MAYER (80.000 F). — Commissaires : MM. R. Courrier; M. Delépine, G. Champetier; R. Souèges, R. Heim; P.-P. Grassé, E. Fauré-Fremiet; R. Fabre, M. Fontaine; L. Binet, F. de Gaudart d'Allaines; J. Duclaux, L. Hackspill.

Le prix est décerné à M. **Erwin Chargaff**, professeur de biochimie à l'Université Columbia de New York, pour ses travaux sur les acides nucléiques. *Rapporteur :* M. R. Fabre.

PRIX COGNACQ-JAY (SAMARITAINE) (150.000 F). — Commissaires : MM. L. de Broglie, R. Courrier; R. Souèges, R. Heim, R. Combes, H. Humbert, L. Plantefol, R. Gautheret; P. Wintrebert, L. Fage, P.-P. Grassé, E. Fauré-Fremiet, É. Wolff; M. Lemoigne, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, C. Bressou, M. Fontaine, A.-R. Prévot; L. Binet, F. de Gaudart d'Allaines, R. Debré, H. Bénard, R. Turpin, G. Cordier; J. Duclaux, J. Tréfouël, A. Lacassagne, P. Lépine, A. Fessard, A. Policard.

Le prix est partagé entre MM. **Henri Jérome** et **Jérôme Lejeune**, attachés à l'Institut de progenèse de la Faculté de médecine de Paris, pour leur contribution aux découvertes réalisées dans cet Institut, sur les maladies humaines par aberrations chromosomiques. *Rapporteur :* M. R. TURPIN.

PRIX DE L'INSTITUT DECERNÉS SUR LA PROPOSITION DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

Commissaires : MM. R. Heim, G. Poivilliers, L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, L. Fage.

PRIX D'AUMALE (1.500 F). — Le prix est décerné à M. **Jacques Farran**, professeur à la Faculté des sciences de Toulouse, pour l'ensemble de ses travaux dans le domaine des liants hydrauliques, du béton et de la mécanique des roches. *Rapporteur :* M. L. ESCANDE.

PRIX DE Mme CLAUDE BERTHAULT (2.000 F). — Le prix est décerné à M. **Robert Michel**, professeur à la Faculté des sciences de Grenoble, pour ses travaux de pétrographie. *Rapporteur :* M. L. MORET.

PRIX OSIRIS. — Commissaires : MM. R. Heim, G. Poivilliers, L. de Broglie, R. Courrier; J. Tréfouël, M. Lemoigne.

Un prix de 10.000 F est décerné à M. **Louis Parrot**, ancien sous-directeur de l'Institut Pasteur d'Algérie, pour sa contribution à l'étude des affections endémo-épidémiques de l'homme et des animaux en Algérie et à la recherche de leur mode de transmission. *Rapporteur :* M. J. TRÉFOUËL.

FONDATION JAFFÉ (30.000 F). — Commissaires : MM. R. Heim, G. Poivilliers, L. de Broglie, R. Courrier.

Un prix est décerné à M. **André Danjon**, membre de l'Académie des sciences, ancien directeur de l'Observatoire de Paris, pour son œuvre originale et les grands services rendus à l'astronomie. *Rapporteur :* M. A. COUDER.

FONDS GÉNÉRAUX DE RECHERCHES SCIENTIFIQUES.

FONDATION LOUTREUIL. — Conseillers : MM. R. Heim, L. de Broglie, R. Courrier; P. Montel, L. Fage, J. Tréfouël.

Les subventions suivantes sont accordées :

5.000 F à l'**Association française de séismologie expérimentale**, pour la poursuite de ses expériences sur les mouvements de la croûte terrestre;

5.000 F à M. **Marian Jutisz**, sous-directeur de Laboratoire au Collège de France, pour l'achat de matériel nécessaire à des recherches sur l'étude physico-chimique des hormones hypophysaires et des facteurs hypothalamiques;

1.000 F à M. **Jean Boulaine**, maître de conférences à l'École nationale supérieure de Grignon, pour l'achat d'ouvrages destinés au Laboratoire de géologie-pédologie de cet établissement;

10.000 F à l'**Observatoire d'Abbadia**, pour la modernisation de cet établissement;

2.000 F à l'**Observatoire de Montsouris**, pour l'amélioration matérielle de cet établissement;

6.000 F au **Comité français du deuxième centenaire de la publication de l'ouvrage de Michel Adanson intitulé « Famille des plantes »**, pour la publication, en langue française, de la plaquette de ce centenaire;

1.500 F à l'**École polytechnique**, pour sa Bibliothèque;

3.000 F au **Muséum national d'histoire naturelle**, pour sa Bibliothèque;

400 F à la **Société d'encouragement pour l'industrie nationale**, pour sa Bibliothèque.
Rapporteur : M. R. COURRIER.

FONDS DES LABORATOIRES. — Commissaires : MM. R. Heim, G. Poivilliers, L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, L. Fage.

Cinq prix de 3.000 F sont décernés à :

M. **Pierre Brissonneau**, professeur à la Faculté des sciences de Grenoble, pour ses travaux sur le traînage magnétique de diffusion afin d'édifier une méthode précise et sensible d'étude des solides ferromagnétiques. *Rapporteur :* M. L. Néel;

M. **Yves Hamon**, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur, pour ses travaux sur les bactériocines et les facteurs bactériocinogènes. *Rapporteur :* M. J. Tréfouël;

M. **Maurice Pardé**, professeur à la Faculté des sciences de Grenoble, pour le rôle qu'il a joué dans le perfectionnement de nos connaissances sur les régimes fluviaux et spécialement sur les crues catastrophiques. *Rapporteur :* M. É.-G. Barrillon;

MM. **Pierre Piganiol**, ancien délégué général à la recherche scientifique et technique, et **Louis Villecourt**, chargé de mission à cette même Délégation, pour leur ouvrage intitulé : *Pour une politique scientifique*. *Rapporteur :* M. L. Escande;

M. **Marc Salesse**, chef du Département « métallurgie » au Commissariat à l'énergie atomique, ainsi qu'un prix de 1.500 F à M. **Gérard Cabane**, attaché à ce même Commissariat, pour leurs travaux en métallurgie et la mise au point des alliages Fe-Al. *Rapporteur :* M. J.-J. Trillat.

Quatre prix de 2.000 F sont décernés à :

M. **Yves Chambon**, professeur à la Faculté de médecine de Rennes, pour ses travaux sur la physiologie utérine et la nidation de l'œuf. *Rapporteur :* M. R. Courrier;

M. **Antoine Craya**, professeur à la Faculté des sciences de Grenoble, pour ses travaux sur la Mécanique des fluides. *Rapporteur* : M. H. Villat;

M. **Esmaïl Feylessoufi**, professeur à l'Université de Téhéran, pour ses études théoriques et expérimentales sur le mouvement des eaux souterraines. *Rapporteur :* M. L. Escande;

M. **Joseph Laissus**, directeur de l'École technique supérieure du Laboratoire, pour ses travaux d'histoire des sciences. *Rapporteur :* M. L. de Broglie.

Deux prix de 1.000 F sont décernés à :

M. **François Permingeat**, ingénieur géologue au Bureau des recherches géologiques et minières, pour ses travaux se rapportant à la minéralogie et à la métallogénie. *Rapporteur :* M. J. Wyart.

M. **Claude Robert**, ancien élève de l'École normale supérieure, pour ses travaux sur la résonance nucléaire dans les substances magnétiques. *Rapporteur :* M. J. Wyart.

Une subvention de 1.000 F est attribuée à M. **Henri Corbière**, publiciste, pour faire établir des traductions nécessaires à ses travaux de vulgarisation scientifique. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

FONDS PAUL DOISTAU-ÉMILE BLUTET (10.000 F). — Commissaires : MM. R. Heim, G. Poivilliers, L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, L. Fage.

Un grand prix de botanique est décerné cette année à M. **Roger Buvat**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux sur la structure de la cellule végétale. *Rapporteur :* M. R. Gautheret.

*

PRIX DES GRANDES ÉCOLES ET UNIVERSITÉS. BOURSES D'ÉTUDES ET DE VOYAGES.

PRIX LAPLACE. — La médaille est décernée à M. **Bernard Legrand**, né à Carcassonne (Aude), le 13 avril 1942, sorti premier de l'École polytechnique.

FONDATION L.-E. RIVOT. — Les quatre élèves dont les noms suivent, sortis en 1963, avec le n° 1 ou 2 de l'École polytechnique, et entrés dans les Corps des mines et des ponts et chaussées, reçoivent :

— M. **Bernard Legrand**, entré premier à l'École nationale supérieure des mines, 800 F;

— M. **Philippe Saint-Raymond**, entré second à l'École nationale supérieure des mines, 400 F;

— M. **Alain Bernard**, entré premier à l'École nationale des ponts et chaussées, 800 F;

— M. **Bernard Mathieu**, entré second à l'École nationale des ponts et chaussées, 400 F.

FONDATION GIRBAL-BARAL (1.200 F). — L'allocation est attribuée à Mlle **Mariette Pradel**, monitrice de physiologie à la Faculté de médecine de Paris, pour ses recherches sur les accélérations fonctionnelles respiratoires.

FONDATION RICHARD (800 F). — Commissaires : MM. R. Heim, G. Poivilliers, L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, L. Fage.

Les arrérages de la fondation sont attribués à M. **Jean Meunier**, attaché de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour procéder, au Musée Océanographique de Monaco, à l'étude de la mesure des courants électriques naturels (courants telluriques) en mer. *Rapporteur :* M. M. Fontaine.

FONDS DES BOURSES. — Sur ce fonds, constitué par la réunion des ressources destinées à distribuer des bourses, il a été attribué, en 1963, une somme de 5.600 F.

FONDS D'ASSISTANCE. — Sur ce fonds, constitué par la réunion des ressources destinées à aider les savants ou leurs familles, il a été distribué, en 1963, une somme de 44.400 F.

LECTURE.

M. Louis de Broglie, Secrétaire perpétuel, lit une *Notice sur la Vie et l'œuvre de Jean Becquerel, Membre de la Section de physique.* Cette Notice sera imprimée dans le recueil des *Notices et Discours*, t. IV.

L. B. R. C.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 DÉCEMBRE 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

CORRESPONDANCE.

M. **MAX MOUSSERON** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place de membre non résidant, vacante par la mort de M. *Émile Guyénot.*

A la demande de M. **PASTEUR VALLERY-RADOT**, M. le Président procède à l'ouverture de trois plis cachetés déposés par **LOUIS PASTEUR** et qui, jusqu'à présent, étaient restés fermés dans les archives.

— Le premier, reçu le 8 mai 1848 et enregistré sous le n° 834, contient un Mémoire sur les *Tartrates et les Paratartrates* qui sera communiqué à M. *Marcel Delépine.*

— Le second, reçu en la séance du 4 février 1850 et enregistré sous le n° 972, et le troisième reçu en la séance du 1er avril 1850 et enregistré sous le n° 980 contenaient des lettres concernant le pouvoir rotatoire de certaines substances. Ces deux Notes seront communiquées à M. *Jean Wyart.*

L'Académie est informée de la journée d'études sur **LA RÉGIONALISATION DU PROBLÈME DE L'EAU**, organisée par le **CONSEIL DES ÉCONOMIES RÉGIONALES**, le 17 décembre 1963 à la Maison de la Chimie, à Paris.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **GEORGES CHAUDRON** s'exprime en ces termes (*) :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un nouveau traité de *Chimie minérale,* dont j'ai écrit la *Préface,* et qui est rédigé en commun par les Professeurs ANDRÉ MICHEL et JACQUES BÉNARD, de la Faculté des Sciences de Paris.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

Le but de ce cours n'est pas de dresser un catalogue complet des composés minéraux, mais il s'agit surtout d'éveiller l'intérêt des élèves vers les explications les plus certaines des propriétés.

Grâce à ce cours, nos étudiants pourront se rendre compte de l'évolution très rapide de ce vaste domaine de la Chimie qui est lié intimement, par toutes ses conséquences, à presque tous les progrès de la science et des techniques les plus avancées.

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau de l'Académie la *Connaissance des temps ou des mouvements célestes pour l'an* 1964 *à l'usage des astronomes et des navigateurs*, publiée par le Bureau des Longitudes.

M. **Abilio Fernandès**, Correspondant, adresse à l'Académie une série de tirages à part de ses travaux.

Les Ouvrages suivants sont présentés ou transmis :

par M. **Pierre Tardi**, les *Procès-verbaux des séances*, du Comité International des Poids et Mesures, 2e série, Tome 30, 51e Session, 1962;

par M. **Pierre-P. Grassé**, *Mission Robert Ph. Dollfus en Égypte* (*décembre* 1927-*mars* 1929). *S. S.* « *Al Sayad* ». *Résultats scientifiques*, 3e partie (XXIII-XXXIV);

par M. **Emmanuel Fauré-Fremiet**, deux notices nécrologiques sur *David Keilin*, l'une par E. F. Hartree, l'autre par T. Mann.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées et multicopiées de la Correspondance :

1° Vladislav Kruta : 1° *Correspondance scientifique de J. E. Purkyné;* 2° *J. E. Purkyné als Physiologe;* 3° *Briefe von Johannes Müller an C. A. Rudolphi und an J. E. Purkyné.*

2° Colloque franco-soviétique : *Quelques problèmes posés par la cellule cancéreuse*, publié sous le patronage de la Délégation générale à la recherche scientifique et technique avec le concours du Comité Cancer et Leucémie.

3° *Manuel de Russe à l'usage des scientifiques*, par Y. Gentilhomme.

4° Ciba Foundation Symposium : *Lysosomes*, edited by A. V. S. de Reuck and Margaret P. Cameron.

5° Centre national d'études spatiales : *Rapport d'activité* (1er septembre 1962-1er septembre 1963).

6° Académie des Sciences d'U. R. S. S. : *Voprosy tekhnologii Razrabotki roudnykh mestorojdenii kol'skogo' polouostrova* (*Questions de technique dans l'exploitation de gisements miniers dans la presqu'île de Kol'skogo*), par S. M. Kirova.

7° Id. Section sibérienne : Filiale de Iakoutsk : *Almazonosnye rossypi Malo'botouobinskogo raïona zapadnoï Jakoutii* (*Les gisements diamantifères de la région de Malo-Botouobinsk*), par Ivan Sergeevitch Rojkov, Gaï Petrovitch Mikhalev, Leonid Mikhaïlovitch Zaretskiï.

8° Id. Id. Institut de géologie et de géophysique : *Tabouljaty paleozoja Sibiri* (*Les tabulata du Primaire sibérien*), *Tabouljaty ordovika i siloura vostotchnoï tchasti Sibiri* (*Les Tabulata de l'Ordovicien et du Silurien de la Sibérie orientale*), par Boris Sergeevitch Sokolov, Iouriï Ivanovitch Tesakov.

9° Université de Moscou : *Biogeografija* (*Biogéographie*), par Anatoliï Georgievitch Voronov.

10° Id. : *Kratkiï kours morskoï geologii* (*Court traité de géologie marine*), par Oleg Konstantinovitch Leont'ev.

11° Académie des sciences du Turkmenistan, Institut zoologii i parazitologii : *Materialy, Vsesoiouznogo sovetchanija po roubokhozjaïstvennomou osvoeniiou rastitel'nojadnykh roub-belogo Amoura* (*Ctenopharyngodon idella*) *i tolstolobika* (*Hypophthalmichthys molitrix*) *v vodoemakh S. S. S. R.* (*Problèmes de l'utilisation en pisciculture des poissons phytophages des bassins de l'U. R. S. S.*).

12° Id. Institut Vodnykh Problem i gidrotekhniki : *Karakoumskiï kanal* (*Canal du Karakoum*), par Lev Matveevitch Grinberg.

13° Id. Institut Poustyn' : *Prirodnye ouslovija jivotnovodstvo i kormovaja basa poustyn'* (*Conditions naturelles, élevage et base fourragère des déserts*).

14° Id. Institut Poustyn' : *Opyt raboty Repetekskoï pestchano-poustynnoï stantsii* (*Esquisse du travail de la station d'étude du sable et du désert de Repetek*).

15° Id. Id. : *Zemel' no-vodnye resoursy poustyn' i ikh ispol' zovanie* (*Les ressources en eau et en terre des déserts et leur exploitation*).

16° Id. Id. : *Poustynja Kara-koumy* (*Le désert de Kara-koum*), par Agadjan Gel'dyevitch Babaev.

17° Académie des sciences du Turkmenistan : *Stratigrafija pliotsenovykh otlojeniï neftjanykh raïonov Zapadnoï Tourkmenii* (*Stratigraphie des gisements pliocènes des districts pétroliers de la Turkmenie occidentale*), par Leonila Pavlovna Markova.

18° Id. Institut de géologie : *Pestchanye massivy severnoï tchasti zapadnotourkmenskoï nizmennosti* (*Les massifs sablonneux de la partie septentrionale de la dépression*), par Andreï Terent'evitch Levadniouk.

19° Id. Institut de botanique : *Zakonomernosti razvitija mikroflory v tselnnykh i orochaemykh takyrovidnykh potchvakh mougabskogo oazisa* (*Régularité du développement de la microflore dans les friches et terrains irrigués de l'oasis de Mourgabsk*), par Lioudmila Nikolaevna Paletskaja, Nina Trifonovna Kiseleva, Elena Aleksaidrovna Sokolova, Valentina Petrovna Jouravleva.

20° Id. Id. : *Znatchenie nekotorykh bitaminov v jiznedejatel'nosti tonkovoloknistogo khloptchatnika* (*Rôle de quelques vitamines dans le métabolisme

du cotonnier à fibres minces), par L. A. Poljanskaja, A. K. Nosov, K. E. Ovtcharov.

21° Id. Id. : *Biologija i koul'toura feroul i dorem v Tourkmenistane* (*Biologie et culture des Ferula et Dorema au Turkmenistan*), par Nina Trofimovna Netchaeva, Sergeï Jakovlevitch Prikhod'ko.

22° Ministerstvo zdravookhranenija tourkmenskoï S. S. R. : *Bibliografija po parazitologii tourkmenii* (*Bibliographie sur la parasitologie turkmène*), par Emil' Berdyevitch Kerbabaev.

23° Académie des Sciences de l'U. R. S. S.. Section sibérienne : Institut ekonomiki i organizatsii promychlennogo proizvodstva : *Rabotchee vremja i proizboditelnost' trouda* (*Temps de travail et productivité du travail*), par Vadim Ivanovitch Zanin.

24° Académie des Sciences de Kirghizie, Institut de chimie organique : *Fizitcheskie metody issledovanija stroenija molekoul organitcheskikh soedineniï* (*Méthodes physiques d'étude de la composition des molécules organiques*), par Vitaliï Arkad'evitch Afanas'ev.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le Président annonce la mort survenue à Zurich, le 5 décembre 1963, de M. **Ernst Gäumann**, Associé étranger. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **Roger Heim**.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. **Théodore Monod** adresse le rapport suivant (*) sur la 8e Assemblée Générale et la 9e Réunion technique de l'**Union Internationale pour la Conservation de la Nature et de ses Ressources** (Nairobi, 12-24 septembre 1963) :

Au moment où les nouveaux États africains, devenus indépendants, vont avoir à définir leur propre politique en matière de protection et de conservation de la Nature, au moment aussi où s'achève la 3e et dernière phase du « Projet spécial africain » de l'Union, il faut se féliciter que celle-ci ait pu tenir en Afrique même ces importantes réunions de Nairobi, au cœur d'une région que sa richesse en grande faune comme le développement de ses parcs nationaux ont à juste titre rendue célèbre et qui devrait servir à cet égard d'exemple à bien d'autres pays africains.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

Les séances administratives appellent peu de commentaires; signalons toutefois que la succession du Professeur J. G. Baer (Neuchâtel) à la présidence de l'Union sera assurée par le Professeur F. Bourlière (Paris) et que Sir Hugh Elliot demeure Secrétaire général. Dans plusieurs domaines un renforcement du personnel du centre de Morges a été sollicité (éducation, écologie, parcs nationaux).

Les commissions demeurent un des ouvrages essentiels de l'Union : Législation (W. Burrhene), Écologie (Dr E. H. Graham), Parcs Nationaux (Dr H. J. Coolidge), Éducation (Prof. L. K. Shaposhnikov), Service de Sauvegarde (P. Scott). Un groupe de travail particulier avait été organisé par la Commission d'Éducation (12-24 septembre) sur l'enseignement de la conservation, destiné en particulier, aux spécialistes des pays africains. On ne peut que regretter que les délégués de ceux-ci n'aient pas été plus nombreux : pour les pays africains d'expression française, 3 seulement (sur 19) étaient représentés; Madagascar et l'Afrique du Nord étaient absentes et pour toute l'Afrique de l'Ouest seul le Dahomey était présent. Ce défaut évident d'intérêt pour des problèmes aussi graves et qui concernent si directement l'avenir de l'Afrique et des Africains est grave, car il prouve à quel point l'effort d'éducation et d'information doit se poursuivre : la bataille est très loin d'être gagnée, on peut même craindre qu'elle ne soit en train d'être, bien au contraire, perdue. De toutes façons, il importe de redoubler d'efforts et, en particulier, d'obtenir enfin qu'à tous les niveaux, du 1er degré au supérieur, un enseignement approprié soit introduit dans les programmes.

Le Programme Biologique International a été évoqué à de nombreuses reprises, comme il l'avait été quelques semaines auparavant au Congrès International de Zoologie à Washington (où un Symposium particulier était d'ailleurs consacré à l'utilisation scientifique des aires protégées) : un vaste *consensus sapientium* est en effet indispensable si le P. B. I. doit non seulement prendre rapidement forme définitive, mais recevoir des Pouvoirs publics l'appui qui seul peut en faire dans le domaine biologique (écosystèmes et productivité), un effort du même « calibre » que l'Année géophysique.

La Commission des Parcs Nationaux a créé, de son côté, un « Park Systems Planning Committee » qui est prêt à rendre aux pays désireux d'améliorer leur système de parcs et réserves, ou d'en créer un, les services les plus précieux. Mais établir des Parcs ne suffit pas, encore faut-il que la politique poursuivie soit saine et à cet égard les progrès d'un mode de penser (et, on l'espère d'agir) plus écologique que par le passé devraient être bénéfiques : un Parc National livré aux joyeux pic-nics, aux drugstores » et aux « curio shops » risque de s'orienter vers une notion « rentable » peut-être mais vulgaire du tourisme et l'on ne saurait trop regretter que certains Parcs Nationaux où il est interdit de cueillir une

fleur ou de récolter un papillon voient la pêche sportive non seulement autorisée mais encouragée.

La liste O. N. U. des « Parcs et Réserves équivalentes », dont la mise au point avait été réclamée à Seattle (cf. *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1241-1247), constitue, quand J. P. Harroy aura mené à bien l'énorme travail de révision qui s'imposait, un document à la fois techniquement et psychologiquement très important, à cause de son caractère officiel.

Il faut de même souhaiter que l'excellente Charte du World Wildlife Fond, où l'on a plaisir, car ces préoccupations se font rares même parmi les défenseurs de la Nature, à retrouver un appel aux exigences de l'éthique, soit l'objet, de la part de l'O. N. U., d'une acceptation solennelle.

Pour l'Afrique, les États réunis au sein de la Commission de Coopération Technique en Afrique (C. C. T. A.) ont voté à Dar es Salaam, en février 1963, une « Charte africaine pour la protection et la conservation de la nature », sur l'efficacité pratique à laquelle il serait vain de se faire trop d'illusions mais qui constitue cependant une utile déclaration de principes.

Le problème d'une éventuelle révision de la Convention de Londres (1933) a été examiné par un petit groupe d'études dont les conclusions ont été que cette révision paraissait souhaitable mais qu'une enquête technique devait être entreprise auprès des milieux africains intéressés avant qu'un projet puisse être transmis aux Gouvernements; le Service de Sauvegarde devait être associé à la révision des listes d'espèces protégées.

Les réunions du Service de Sauvegarde, animées par le Colonel C. L. Boyle auquel va succéder M. Peter Scott, ont, comme de coutume, entendu d'affligeants rapports sur la situation d'un certain nombre d'animaux, oiseaux (Paradisiers, etc.), Orang Outang, Rhinocéros d'Asie, Tortues de mer, etc. Le développement du commerce des peaux (Colobes et Panthères, par exemple) est inquiétant et il serait souhaitable que les pays importateurs prennent les mesures nécessaires, comme les U. S. A. ont mis fin par une interdiction légale aux importations de plumes et, de la sorte, en particulier aux massacres d'Aigrettes.

La 9e Réunion technique de l'Union avait pour thème : « L'écologie de l'homme dans le milieu tropical » avec les sections suivantes : l'Homme pré-industriel dans le milieu tropical; Ecosystèmes et productivité biologique; Impact de l'Homme sur le milieu tropical; Recherche écologique et développement. La plupart des travaux présentés étaient d'excellente qualité. On doit cependant faire remarquer qu'en face d'un sujet aussi vaste non seulement certains aspects ne pouvaient recevoir qu'une attention limitée mais que peu de participants pouvaient évidemment contribuer utilement à leur discussion : il n'y avait pas sur place assez de préhistoriens ou de phytogéographes pour étudier dans tout leur détail des problèmes très spéciaux.

Une longue série de résolutions a été votée par la 8e Assemblée Générale de l'Union. On peut classer celles-ci de la façon suivante :

1. *Générales (et « Divers »)* : n° 2 (affiliation de Gouvernements à l'Union), 3 (création d'un centre pour la formation des cadres moyens (conservation) en Afrique francophone), 6 (place de la conservation dans les programmes scolaires), 7 (documentation législative), 28 (rôle de l'écologie dans le développement des ressources naturelles), 29 (problèmes démographiques), 33 (Programme Biologique International), 32 (Charte africaine pour la protection et la conservation de la Nature).

2. *Parcs et Réserves :* n° 1 (Visite des Parcs par les éducateurs), 11 (Gambe Stream Chimpanzee Reserve, Tanganyika), 12 (Réserves du Nord de Bornéo : Orang Outang et Rhinocéros), 15 (Réserves d'Indonésie), 20 (Gran Paradiso), 21 (Parc National des Abruzzes), 22 (Parc National de l'Équateur, Ecuador), 23 (épandage des produits toxiques dans les Parcs), 24 (Parcs Nationaux en Jordanie), 25 (Réserves de Mluhluwe, R. S. A.) 30, (Parc National Marin du Kénya), 35 (Parc National Marin du Sudan), 36 (Parc National du Kilimandjaro), 37 (Réserve d'Udjong-Kulon, Indonésie), 38 (Parc National du Mont Elgon, Kénya), 39 (Réserve de Faune de Luangwa, Rhodésie du Nord), 40 (Mont Loma, Sierra Leone).

3. *Espèces à protéger :* n° 4 (projet d'une conférence mondiale pour la protection des animaux et plantes menacés d'extinction), 5 (transports massifs de Primates), 8 (trafic illégal de trophées, etc.), 9 (Tortue verte atlantique), 10 (Gorille de plaine), 13 (Baleine bleue), 14 (Orang-Outang), 16 (Félins à pelage moucheté : Panthère, etc.), 17 (Colobe rouge et Antilope Suni, Zanzibar), 18 (Paradisiers), 19 (Tortues marines), 27 (« translocation » d'animaux sauvages).

L'œuvre entreprise par l'Union n'a jamais été plus nécessaire, même si l'*Homo « sapiens »* doit continuer à ravager sa planète et à détruire son habitat, tout ce qu'on pourra tenter pour ralentir les effets de ce comportement insensé doit être approuvé, et appuyé, de tous les esprits réfléchis et de tous les corps détenant une autorité morale ou scientifique. L'un des points les plus importants, et dont la gravité est insuffisamment reconnue, reste la perpétuelle tentation pour l'Homme de découvrir dans son seul profit les bases d'une politique de conservation. Cette attitude, dangereuse à mon avis, et qu'on voit se développer largement en Afrique avec l'engouement actuel pour l'exploitation alimentaire de la faune sauvage et la mode du « game cropping », est incapable en effet d'assurer la pérennité de la protection puisque des motifs simplement utilitaires, peuvent, eux, se voir modifiés. L'auteur d'une communication présentée à Nairobi sur la « Productivity of tropical forests and their ultimate value to man », M. H. C. Dawkins, lui, a parfaitement reconnu le péril : si le maintien de la forêt ne repose que sur sa valeur économique, qu'arrivera-t-il le jour où les actuels besoins en bois se verront couverts par d'autres produits ?

Autrement dit, les lambeaux de Nature qu'on pourrait encore sauver, ne le seront vraiment que si l'Homme acceptait un jour de les intégrer

dans un système philosophique global de sympathie et de solidarité à l'égard de l'ensemble du monde vivant.

Annexe. — Charte Africaine pour la Protection et la Conservation de la Nature.

DÉLÉGATIONS.

M. **François Bourlière** est désigné pour représenter l'Académie à l'inauguration officielle de la Station de recherches créée par la **Fondation Charles Darwin** dans l'île de Santa Cruz (Galapagos) qui aura lieu le 21 janvier 1964.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité Secret.

La séance est levée à 16 h 35 m.

R. C.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MESURE INTÉGRALE. — *Métrique sans topologie. Le théorème de Vitali dans un espace dénombrablement mesurable, et où tous les voisinages sont de mesure infinie.* Note (*) de M. **Arnaud Denjoy**.

L'application totale d'un tel ensemble sur une demi-droite indéfinie, aires et longueurs égales en correspondance, permet d'obtenir des exemples où les hypothèses du théorème général de Vitali sont vérifiées dans des conditions extraordinairement éloignées du cas élémentaire originel.

Rappel de notations et de conditions réalisées (¹). — c_n, cube $p_i \leqq 2^n x_i < p_i + 1$ ($i = 1, 2, 3$; p entier); 3 faces, 9 arêtes, 7 sommets de c_n lui sont étrangers; c_n^r ($n \geqq r - 1$), cube de rang r : $c_n^r . c_m^r = 0$ si $m \neq n$ et $\sum_n c_n^r = U_3 = c_0^0$ (pour c_∞^0); C_n, cube $-2^n \leqq x_i < 2^n$. Il y a 7.8^{2n} cubes c_n^1 décomposant $C_n - C_{n-1}$ et formant F_n; $F = \Sigma F_n$; les d_q sont les c_k^1 de F; $c_n^r = \sum_s c_s^{r+1}$: les c_s^{r+1} ou $d_q(c_n^r)$ formant $F(c_n^r)$ s'accumulent sur les trois faces étrangères de c_n^r.

V_0^-, V_m^-, $V = \Sigma V_m$ sont des réunions de feuillets $s(h', D)$. V_0 est appliqué sur ρ_0 ($0 < t < l_0$); si $e \subset V_0$ correspond à $E \subset \rho_0$; aire $a(e) =$ longueur $l(E)$; $l_0 = a(V_0) = a_0$; P_0^0 étant le couple $(0, l_0)$, les ensembles P_0^i, d'extrémités 0, l_0, croissent, sont parfaits pour $i \geqq 1$. Les contigus à P_0^i, soit j_k^i, représentent les c_k^i de rang i, et $l(j_k^i) = a(c_k^i . V_0)$. Sur j_k^i, P_0^{i+1} coïncide avec p_k^{i+1}, de mêmes extrémités que j_k^i. Tout intervalle j contenant un point de P_0^1, de p_k^{i+1}, contient la représentation d'une infinité de c_n^1, de $c_s^{i+1} = d_q(c_k^i)$, s'accumulant à l'infini dans toutes les directions (c_n^1), sur la totalité des trois faces étrangères de c_k^i ($i \geqq 1$); $P_0 = \Sigma P_0^i$; $l(P_0) = 0$.

Sur ρ_0 : P_0, Ω, W_0 représentent : P_0, rien; Ω_0, $U_3 - V_0$; W_0, $\psi_0 = w . V_0$, w étant l'ensemble des points de U_3 ayant au moins une coordonnée dyadique. $\Psi_0 = P_0 + \Omega_0 + W_0$; $l(\Psi_0) = 0$. La correspondance de $t \in X_0 = \rho_0 - \Psi_0$ et de $M \in \xi_0 = V_0 - \psi_0$ est continue dans les deux sens en tout point. Les ensembles fermés, parfaits, se correspondent.

Cubes c_n de U_3 représentés sur un intervalle j de ρ_0. — Pour appliquer le théorème de Vitali dans l'espace V_0 avec des ensembles γ assurés de satisfaire aux hypothèses de l'énoncé, nous prendrons, pour les γ, les homologues dans V_0 (plus précisément dans ξ_0) des intervalles j (des $j . X_0$) de ρ_0. Les c_n^r étant les cubes majeurs dont la figuration est dans j (majeurs : c'est-à-dire non inclus dans d'autres c_m^{r-1} eux-mêmes figurés dans j), et $\Sigma(j)$ où Σ désignant l'ensemble des c_n^r, γ homologue de j dans V_0 (dans ξ_0) sera $V_0 . \Sigma$; V_0 (et ξ_0) est partout épais (en aires) sur c_n^r, qui découpe, sur une infinité de feuillets $s(h' . D)$ le traversant, les portions formant $c_n^r . V_0$.

Déterminons $\Sigma = \Sigma(j)$ pour j ($\alpha < t < \beta$) donné.

Soit P_0^i ($i > 0$) l'ensemble de rang maximal i dont un contigu j_k^i contient j; j renferme des points de p_k^{i+1}. Si $j = j_k^i$, $\Sigma = c_k^i$. Écartons ce cas. Soient γ_{i+1}, δ_{i+1} les extrémités de p_k^{i+1} sur j. $\alpha \leqq \gamma_{i+1} < \delta_{i+1} \leqq \beta$. Soit j^0 ($\gamma_{i+1} < t < \delta_{i+1}$). Aux contigus à p_k^{i+1} situés sur j^0 correspond l'ensemble Σ^0 des $d_q(c_k^i)$ s'accumulant dans toutes les directions de l'espace ($i = 0$), sur les trois faces étrangères de c_k^i ($i \geqq 1$).

Supposons α et β étrangers à P_0; $\rho_0 - P_0$ étant partout dense sur ρ_0, il sera possible de se limiter aux j vérifiant cette condition. Alors α et β sont intérieurs à des contigus à p_k^{i+1}, savoir $j_{s_1}^{i+1}$, d'extrémité droite γ_{i+1} et $j_{s_1'}^{i+1}$, d'extrémité gauche δ_{i+1}; F (c_k^i) se compose de : 1° Σ^0; 2° les deux cubes $c_{s_1}^{i+1}$, $c_{s_1'}^{i+1}$ qui ne sont ni étrangers, ni agrégés à Σ; 3° les cubes $d_q(c_k^i)$ étrangers à Σ. [Ci-après, au cas où α (ou β) appartiendraient à P_0^{i+m} (m minimal) les suites j^{i+r} s'arrêteraient à $r = m - 1$.]

Soient j^- ($\alpha < t < \gamma_{i+1}$), j^+ ($\delta_{i+1} < t < \beta$), Σ^- et Σ^+ les parties de Σ représentées sur j^-, sur j^+; $\Sigma = \Sigma^- + \Sigma^0 + \Sigma^+$. Occupons-nous de Σ^-. α est compris dans une suite d'intervalles $j_{s_r}^{i+r}$; celui-ci, représentant $c_{s_r}^{i+r}$, est contigu à $p_{s_{r-1}}^{i+r}$ et a mêmes extrémités que $p_{s_r}^{i+r+1}$, en particulier la même extrémité droite γ_{i+r}; α est dans le contigu $j_{s_{r+1}}^{i+r+1}$ à $p_{s_r}^{i+r+1}$, et ce contigu, d'extrémité droite γ_{i+r+1}, sépare deux portions de $p_{s_r}^{i+r+1}$. Pour la portion de droite, d'extrémités γ_{i+r+1}, γ_{i+r}, ses contigus représentent une famille $\Phi(c_{s_r}^{i+r})$ de cubes $d_q(c_{s_r}^{i+r})$ appartenant à Σ^- et s'accumulant sur la totalité des trois faces étrangères de $c_{s_r}^{i+r}$. A la portion de gauche correspondent des cubes $d_p(c_{s_r}^{i+r})$ étrangers à Σ. Le contigu intermédiaire est l'image de $c_{s_{r+1}}^{i+r+1}$, qui complète F $(c_{s_r}^{i+r})$ et qui n'est intégralement ni étranger, ni agrégé à Σ. Donc $\Sigma^- = \sum_r \Phi(c_{s_r}^{i+r})$. De même $\Sigma^+ = \Sigma\Phi(c_{s_r'}^{i+r})$.

Résumons, pour n'y plus revenir par la suite, la disposition de $\gamma = \Sigma(j).\xi_0$ représenté par $j.X$; $\Sigma(j).\xi_0$ se décompose en parties respectivement situées sur les cubes évidés chacun par le (par les deux pour le premier) suivant :

$$c_k^i - c_{s_1}^{i+1} - c_{s_1'}^{i+1}, \quad c_{s_r}^{i+r} - c_{s_{r+1}}^{i+r+1}, \quad c_{s_r'}^{i+r} - c_{s_{r+1}'}^{i+r+1},$$

Chacune de ces parties s'accumule respectivement sur la totalité des trois faces étrangères de c_k^i (à l'infini dans toutes les directions pour $i = k = 0$), de $c_{s_r}^{i+r}$, de $c_{s_r'}^{i+r}$.

Ultérieurement, V étant représenté en totalité sur une droite L ($v > 0$), le γ homologue dans V d'un intervalle J de L réunira tous les γ_m, parties de V_m ($m > 0$) représentées dans J, dispersées, comme $\Sigma(j).\xi_0$, réduites à des sommes d'ensembles parfaits disjoints. On sera loin du parallélipipède à côtés en proportions bornées.

Étalement de la figuration de V_0 sur un demi-axe indéfini. — Afin de pouvoir utiliser, pour l'application du théorème de Vitali, conjointement toutes les parties V_m de l'espace V, nous ferons subir à la représentation linéaire de chaque V_m sur l'intervalle ρ_m ($0 < t_m < l_m$) [$l_m = a(V_m) = a_m$], une transformation grâce à laquelle nous amalgamerons

sur un même axe L ($o < v$) toutes les figurations des V_m. Occupons-nous d'abord de V_0.

Sur ρ_0 ($o < t_0 < l_0$) nous englobons Ψ_0 (qui contient, avec P_0, les extrémités de ρ_0) dans une famille d'intervalles de longueur totale inférieure à $l_0/2$; Ψ_0 étant partout dense sur ρ_0, le complémentaire de cet ensemble d'intervalles est un ensemble fermé totalement discontinu, contenu dans X_0 et de longueur supérieure à $l_0/2$. Nous le réduisons à son noyau parfait Q_1^0. Plus précisément, η_0 étant le premier terme d'une suite décroissante η_m tendant vers zéro, préalablement nous divisons ρ_0 en segments i de longueur inférieure à η_0 et, pour chacun des i et $i.\Psi_0$, nous effectuons les opérations décrites pour ρ_0 et Ψ_0. Cela nous donne des ensembles parfaits $q_1^0(i)$ dont la réunion sera Q_1^0. De cette façon, sur tout intervalle $j \subset \rho_0$ et si $l(j) > 3\eta_0$, $l(j.Q_1^0) > j/3$.

Dans chaque intervalle i_1 contigu à Q_1^0, nous répétons la même opération, i_1 remplaçant ρ_0. L'ensemble parfait $q_1^0(i_1)$ remplaçant Q_1^0. Soit $Q_2^0 = \Sigma q_1^0(i_1)$; $Q_1^0 + Q_2^0 = R_2^0$. Sur chaque contigu à R_2^0 on recommence, et indéfiniment. R_n^0 est parfait, inclus dans X_0; $l(\rho_0 - R_n^0) < l_0 2^{-n}$.

Énumérons diagonalement les Q_l^0 en posant $k_n = k + n(n-1)/2$, et formons $E_k^0 = \sum_{n \geqq k} Q_{k_n}^0$. Notons que E_1^0 contient Q_1^0. Soit

$$E^0 = \Sigma E_k^0 \subset X_0 \quad \text{et} \quad \Pi_0 = X_0 - E^0; \quad l(\Pi_0) = o.$$

Les E_k^0 sont disjoints, inclus dans X_0 et partout épais sur ρ_0. Chaque E_k^0 est somme d'ensembles parfaits disjoints, épais en eux-mêmes.

Les homologues e^0, e_k^0 de ces ensembles sur ξ_0 jouissent exactement des mêmes propriétés. Si ϖ_0 sur ξ_0 est représenté par Π_0, $e^0 = \xi_0 - \varpi_0$; $a(\varpi_0) \equiv o$. Chacun des feuillets $s(h' D)$ constituant V_0, et débarrassé de ses lignes communes avec les autres feuillets a l'aire positive $\sigma(h')$. Donc, sur $s(h', D)$, e_k^0 est partout épais et formé par une infinité d'ensembles parfaits disjoints; $e^0.s(h', D)$ est une *plénitude* de $s(h', D)$.

Soit $\lambda_k^0(t)$ la longueur de E_k^0 entre o et $t \in \rho_0$, puis $\lambda_k^0 = l(E_k^0)$; $o < \lambda_k^0(t') - \lambda_k^0(t) < t' - t$ exprime que E_k^0 et $\rho_0 - E_k^0$ sont tous deux partout épais.

Nous allons étaler sur le champ indéfini linéaire L_0 ($v_0 > o$) la représentation des M de V_0 (plus exactement de e^0), actuellement figurée par les t ou t_0 de E^0, et de façon que cette image K_0' soit un ensemble partout épais sur L_0. Si $t_0 \in E_1^0$, nous prenons $v_0 = t_0$. Si $t_0 \in E_k^0$, $v_0 = (k-1)l_0 + t_0$; v_0 décrit sur l'intervalle $\rho_0^k[(k-1)l_0, kl_0]$ un ensemble égal à E_k^0. Sur l'intervalle (o, v_0) si $v_0 \in \rho_0^k$, la longueur $l^0(v_0)$ de K_0', est

$$\lambda_1^0 + \ldots + \lambda_{k-1}^0 + \lambda_k^0(v_0 - \overline{k-1}\, l_0).$$

Quels que soient v_0 et $v_0' < v_0$:

$$o < l^0(v_0') - l^0(v_0) < v_0' - v_0,$$

exprimant que K_0' et $L_0 - K_0'$ sont partout épais sur L_0.

Soit J_0 ($a_0 < \nu_0 < b_0$) un intervalle de L_0. Que représente $J_0.K'_0$ sur e_0 ? Si J_0 contient un intervalle ρ_0^k, e_k^0 est intégralement représenté sur J_0, e_k^0 est partout épais sur chaque s (h', D), donc dans la totalité de U_3.

Si ni a_0 ni b_0 ne sont extérieurs à un certain intervalle ρ_0^m, soient

$$\alpha_0 = a_0 - (m-1)\,l_0, \qquad \beta_0 = b_0 - (m-1)\,l_0; \qquad j_0(\alpha_0, \beta_0) \subset \rho_0;$$

$J_0.K'_0$ représente $e_m^0.\Sigma(j_0)$.

Si a_0 est intérieur à ρ_0, avec $b_0 > pl_0$, soient

$$\alpha_0 = a_0 - (p-1)\,l_0 \quad \text{et} \quad j''_0(\alpha_0, l_0);$$

$J_0.K'_0$ représente $e_p^0\,\Sigma(j''_0)$; $\Sigma(j''_0) = \Sigma^{-}(j''_0)$ s'éloigne à l'infini dans toutes es directions. Conclusions analogues si b_0 est intérieur à ρ_0^q, avec $a_0 < ql_0$.

Soit $P_0^{1,k}$ la translation $(k-1)\,l_0$ de P_∞^1 et $S_0^1 = \Sigma\,P_0^{1,k}$. Si J_0 contient une portion de S_0^1, la partie de e^0 représentée sur J_0 s'accumule à l'infini dans toutes les directions.

Étalement de la représentation de V_m et figuration globale de V. — Pour représenter la totalité de V (à un ensemble d'aire nulle près) sur L ($\nu > 0$), nous figurons chaque V_m par un ensemble K_m partout épais sur L, les K_m étant disjoints; $l_m(\nu)$ désignera la longueur de K_m sur l'intervalle $(0, \nu)$.

K_0 s'obtiendra en faisant $\nu = \nu_0$ pour $\nu_0 \in K'_0$, $\nu \in K_0$; K_0 sur L est identique à K'_0 sur L_0. Supposons défini K_i pour $0 \leqq i \leqq m-1$, et soit à définir K_m supposant connu K'_m sur L_m ($0 < \nu_m$).

Posons

$$Y_{m-1} = \sum_0^{m-1} K_i, \qquad \mu_{m-1}(\nu) = \sum_0^{m-1} l_i(\nu), \qquad \mu_{m-1} = \sum_0^{m-1} l_i = l(Y_{m-1})$$

Soit $\nu_m = \nu - \mu_{m-1}(\nu)$ et y'_{m-1} sur L_m l'homologue de Y_{m-1}. Je dis que les longueurs correspondantes sur $L - Y_{m-1}$ et sur $L_m - y'_{m-1}$ sont égales, tandis que $l(y'_{m-1}) = 0$.

En effet, v_m est la longueur sur $(0, v)$ de $L - Y_{m-1}$ et si, à $v' > v$, correspond v'_m, $v'_m - v_m$ est la longueur de $L - Y_{m-1}$ sur (v, v'); si $e \subset L$ et $e_m \subset L_m$ se correspondent, en enfermant e dans une famille d'intervalles dépassant $l(e)$ d'aussi peu qu'on le veut, on voit que : 1° $l(y'_{m-1}) = 0$; 2° si $e \subset L - Y_{m-1}$, d'où $e_m \subset L_m - y'_{m-1}$, sur tous les intervalles associés (v, v'), (v_m, v'_m), e et e_m ont des longueurs égales.

Soit donc à construire K'_m sur L_m ($\nu_m > 0$). Nous représentons d'abord V'_m sur l'intervalle ρ_m ($0 < t_m < l_m$) $[l_m = a(V_m) = a_m]$. Les liaisons des points dyadiques δ_r aux c_n^1 de F, aux $d_q(c_k^i)$ de F (c_k^i), sont indépendantes de leur application à figurer V_m ($m \geqq 0$). Aussi l'ordre mutuel des intervalles j_k^i figurant un même c_k^i pour les divers V_m est-il indépendant de m; une transformation continue croissante (t_0, t_m) changera P_0^i, P_0 en P_m^i, P_m. Le couple (t_0, t_m) si solidairement $t_0 \in \rho_0 - P_0$, $t_m \in \rho_m - P_m$, correspond au même point de U_3. Mais $U_3 - V_m$, $\varpi.V_m$ varient avec m; et leurs figurations Ω_m, W_m ne s'échangent pas avec Ω_0, W_0 par (t_0, t_m).

Soit y_{m-1} l'ensemble minimal de période l_m contenant y'_{m-1}. Sur $\rho_m = \rho^0_m$, y_{m-1} s'obtiendra en réunissant les translations respectives $-(k-1)\,l_m$ des parties de y'_{m-1} situées sur $\rho^k_m(\overline{k-1}\;l_m, kl_m)$. Posons

$$\Psi'_m = P_m + \Omega_m + W_m + y_{m-1} \qquad \text{et} \qquad X'_m = \rho_m - \Psi'_m$$

et soit, dans V_m, ψ_m l'ensemble figuré sur ρ_m par $W_m + y_{m-1}(\rho_m - W_m)$; $a(\psi'_m) = 0$; $\xi'_m = V_m - \psi'_m$ est représenté sur ρ_m par X'_m.

Sur X'_m on construit les Q^m_i, E^m_k, E^m comme nous avons construit sur X_0 les Q^0_i, E^0_k, E^0. Seulement Ψ'_m (avec l'élément ajouté y_{m-1}) remplace Ψ_0 et η_m remplace η_0. Si $j \in \rho_m$ et $j > 3\eta_{m'}$, $l(j.E^m_1) > j/3$.

Pour passer de cette figuration à celle de E^m sur L_m, et qui sera K'_m, nous imprimons à E^m_k la translation $(k-1)\,l_m$, amenant cet ensemble sur ρ^k_m; $t_m \in E^m_k$ devient $v_m = t_m + (k-1)\,l_m \in \rho^k_m$; K'_m est ainsi constitué. S^1_m sera l'ensemble de période l_m sur L_m et identique à P^1_m sur ρ_m.

Enfin, v et v_m croissant conjointement, la relation $v_m = v - \mu_{m-1}(v)$ inversée, définissant v en v_m, change K'_m sur L_m en K_m sur L. Sur L, K_m (K'_m sur L_m) et $K = \Sigma K_m$ représentent $\xi'_m = V_m - \psi_m$ et $\xi' = \Sigma\xi'_m = V - \psi$; $a(\psi) = 0$ [des points communs à deux ou plusieurs V_n peuvent ne pas appartenir à tous les ψ_n correspondants, avoir un représentant sur l'un des K_n et non sur d'autres : $\psi \subset \Sigma\psi'_m$, sans égalité nécessaire]. Si $E \subset K$, et $e \subset V - \psi$, E et e se correspondant, $a(e) = l(E)$.

S^1_m n'est pas nécessairement disjoint de y'_{m-1}. La substitution de v à v_m amène S^1_m de L_m en s'_m éventuellement joint à Y_{m-1}. Soit $S = \Sigma s'_m$.

Soit $\mu(v)$ la longueur de K sur l'intervalle $(0, v)$ et $Z = L - K$. Je dis que $l(Z) = 0$ ou $\mu(v) = v$.

Sinon, il existerait sur L un intervalle $J(a, b)$ tel que, si $a - \mu(a) = c$, $b - \mu(b) = d$, $d - c = \delta$ serait positif. Sur L_m, soit $J_m(a_m, b_m)$ l'homologue de $J(a, b)$ sur L;

$$a_m = a - \mu_{m-1}(a) = c + \sum_{i \geq m} l_i(a); \qquad b_m - a_m = \delta + \sum_{i \geq m} [l_i(b) - l_i(a)]; \qquad l(J_m) > \delta;$$
$$l_i(b) - l_i(a) = l(J.K_i) = l(J_i.K'_i);$$

Soit p tel que : 1° $3\eta_p < \delta$; 2° si $i > p$, $l_i > b$. Alors $J_i \subset \rho^0_i$, et sur J_i, K'_i est identique à E^i_1. D'après $l(J_i) > \delta > 3\eta_p > 3\eta_i$, $l(J_i.E^i_1) > J_i/3 > \delta/3$.

Si $m > p$, $l(J_m)$ est la somme d'une série infinie dont tous les termes surpassent $\delta/3$. Donc $\delta = 0$ et $\mu(v) = v$, $l(L - K) = 0$; K est une plénitude de L.

Un intervalle $J(a, b)$ de L, ou plutôt J.K, représente la réunion de ce que représentent les $J.K_m$, donc aussi les $J_m.K'_m$ de L_m; cette représentation est pareille à celle de $J_0.K'_0$ dans V_0. Notons que :

1° Dès $l_m > l(J) = b - a$, J_m ne peut empiéter que sur deux ρ^k_m, ρ^{k+1}_m consécutifs. J_m contient en ce cas une portion de S^1_m, donc représente

des $c_n^1.E_k^m$, $c_n^1.E_{k+1}^m$ s'accumulant à l'infini dans toutes les directions. Dans les applications du théorème de Vitali aux ensembles $i.c.\varphi$ (φ étant la longueur pour les J), ceux-ci ne changent pas si l'on se borne aux l(J) inférieurs à un même nombre, qui sera ici le plus petit des l_m.

2° Si $l_m > b$, J_m est intégralement contenu dans ρ_m; $a_m = \alpha_m$, $b_m = \beta_m$; $J_m \equiv j_m(\alpha_m, \beta_m) \subset \rho_m^0$; $J_m.K'_m = j_m.E_1^m$.

Si J contient une partie de S^1, donc d'au moins un s'_m, la représentation de V sur J contiendra autant de familles de $c_n^1.E_k^m$ s'éloignant à l'infini dans toutes les directions.

Application du théorème de Vitali dans l'espace V. — Sur V, plus précisément sur $V - \psi$, soit H' un ensemble quelconque d'aire finie a(H'). Nous pouvons le prendre partout épais sur V, donc dans U_3. Dans K il lui correspond un ensemble η' de longueur $l(\eta') = a(H')$, partout épais sur L; ε_p étant un nombre tendant vers zéro en décroissant, soit σ_p une famille d'intervalles disjoints i_n^p $(n \geqq 1)$, contenant η' et vérifiant $\sum_n l(i_n^p) < l(\eta') + \varepsilon_p$; Soit $\chi(\sigma_p)$ la famille des intervalles j dont chacun est contenu dans un i_n^p, mais surpasse en longueur $\varepsilon_p i_n^p$; $\chi(\sigma_p)$ ne couvre $i.\varphi$ (φ = longueur) aucun point. Soit $\chi = \Sigma\chi(\sigma_p)$; χ couvre $i.\varphi$ un ensemble η vérifiant $l(\eta) = l(\eta')$ et qui, réduit à sa partie située sur K, contient η'.

Dans ξ' soit P la famille des ω représentés dans les j de χ et H représenté par η. Pour chacun des j de χ plaçons sur j.K un ensemble fermé f et, dans ξ', soit G la famille des γ représentés par les f.

H est couvert, à un ensemble d'aire nulle près, par une famille d'ensembles γ_i disjoints et pris dans G.

Les théorèmes sont les mêmes pour la dérivation des fonctions d'ensemble sur V ou d'intervalles sur L, aux points de H ou de η_1, par rapport aux aires de G ou aux longueurs des j de g.

$S^1 = \Sigma s'_m$ est dense en lui-même. Son dérivé $\bar{S}^{1-}$ est parfait à distance finie. S'il est de longueur nulle, on pourra le supposer intégralement situé sur η'. S'il a une longueur finie ou infinie, on pourra prendre un η' sur lequel S^1 est partout dense. Selon le cas, certains γ, ou bien tous, contiendront chacun une partie s'accumulant à l'infini dans toutes les directions.

Je voudrais que le lecteur convînt avec moi des points suivants :

1° Les hypothèses et la démonstration du théorème de Vitali sous la forme que je lui ai donnée, sont simples.

2° La puissance de sa validité se prouve par la richesse de complexité offerte par les cas où il s'applique.

C'est bien le *vrai* théorème de Vitali (à noter l'extension de Banach) [2].

Enfin, contrairement à l'erreur des dogmatiques, la topologie n'a rien à voir dans les questions métriques. La topologie échange le presque partout métrique et le presque nulle part, le mesurable et le non-mesurable.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3071.

(2) W. J. Trjitzinsky a tiré du théorème d'intéressantes conséquences.

(*Département de Mathématiques, Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 1er.)

HYDRAULIQUE. — *Formules pour le calcul rapide des réservoirs d'air de stations de pompage.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

Dans une Note précédente ([1]), nous avions indiqué une méthode graphique permettant de déterminer de manière approchée et d'une façon relativement rapide, les caractéristiques du réservoir d'air protégeant une station de pompage.

L'arrêt des pompes étant supposé instantané, nous avions examiné successivement le cas où il n'y a pas d'étranglement puis, celui où existe un tel dispositif.

La nouvelle méthode proposée montre qu'une approximation supplémentaire vis-à-vis de l'étude précédente, basée sur le fait qu'en pratique les écarts de pression de l'air du réservoir ne représentent qu'une fraction relativement faible de la valeur absolue de cette pression, permet d'obtenir directement le résultat.

1. Cas ou il n'y a pas d'étranglement. — *a. Première phase du mouvement.* — Les notations étant les mêmes que dans notre travail antérieur, rappelons l'équation différentielle à laquelle nous avions abouti pour l'étude de la première phase :

$$\frac{d\alpha}{d\Omega'} = -Y'_0 + \frac{H'_0}{\Omega'} - P'_0\alpha, \tag{1}$$

En remarquant que

$$\frac{1}{\Omega'} = \frac{\Omega_0}{\Omega} = \frac{H}{H_0}$$

et si nous posons

$$H = H_0(1 - Z), \tag{2}$$

nous avons

$$\frac{1}{\Omega'} = 1 - Z,$$

Z étant petit, on peut écrire

$$\Omega' = \frac{1}{1-Z} \equiv 1 + Z \tag{3}$$

et

$$d\Omega' = dZ.$$

L'équation (1) devient alors

$$\frac{d\alpha}{dZ} + P'_0\alpha = P'_0 - H'_0 Z. \tag{4}$$

L'intégration de cette équation, compte tenu des conditions initiales $Z = 0$, $\alpha = Q'^2 = (Q/Q_0)^2 = 1$, conduit à la solution

$$\alpha = 1 + \frac{H'_0}{P'^2_0} - \frac{H'_0}{P'_0}Z - \frac{H'_0}{P'^2_0}e^{-P'_0 Z}. \tag{5}$$

La plus forte valeur de Z, Z_1 qui correspond à la fin de la première descente du plan d'eau dans le réservoir est obtenue pour $Q' = 0$ ou $\alpha = 0$, on a donc

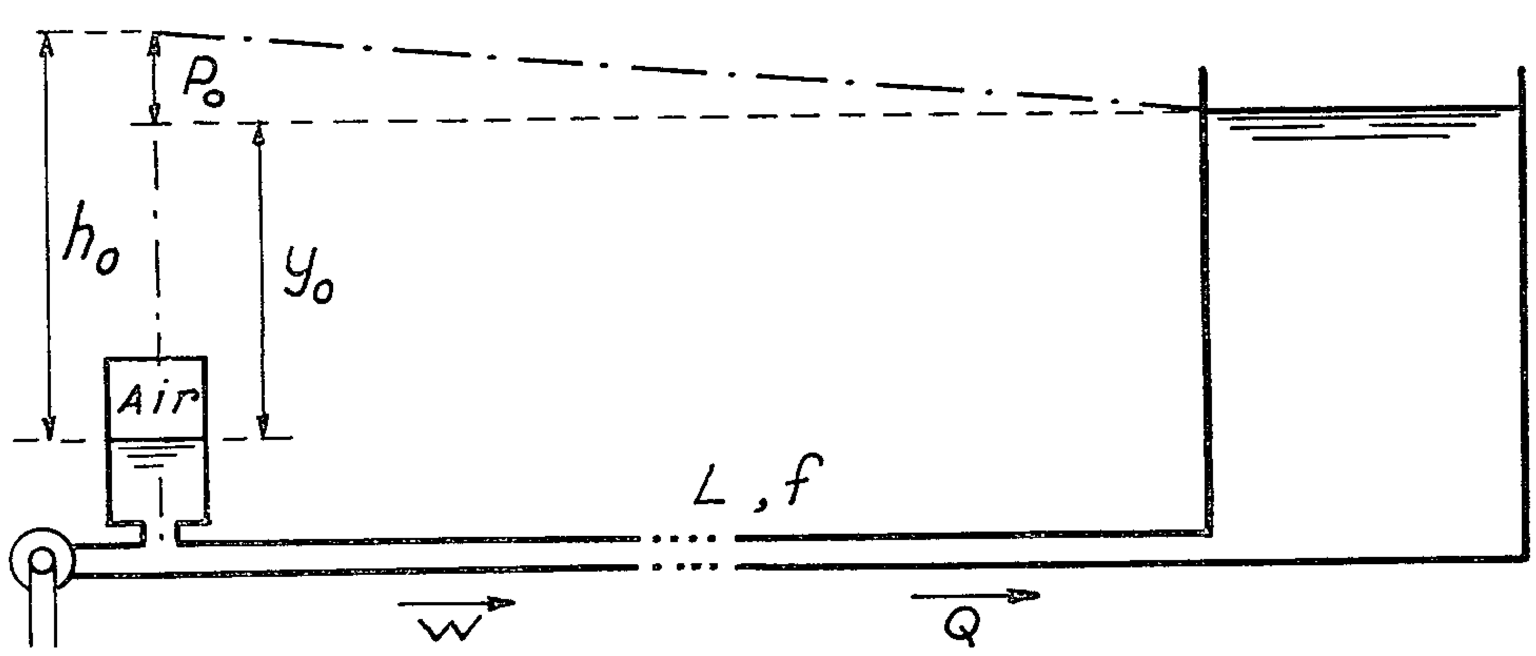
$$Z_1 = \frac{1}{P'_0} \operatorname{Log}_e \frac{H'_0}{H'_0 - P'_0 (H'_0 Z_1 - P'_0)}. \tag{6}$$

En se basant sur (2), on obtiendrait les valeurs suivantes de H_1 et de Ω_1, correspondant à Z_1 :

$$H_1 = H_0(1 - Z_1), \qquad \Omega_1 = \frac{\Omega_0}{1 - Z_1}.$$

Il serai aussi logique de considérer l'approximation (3) sur laquelle est basé le calcul et d'admettre les valeurs

$$H_1 = \frac{H_0}{1 + Z_1}, \qquad \Omega_1 = \Omega_0(1 + Z_1).$$



Notations :

Ω et Ω_o : Volume d'air dans le réservoir
Q et Q_o : Débit
W et W_o : Vitesse de l'eau dans la conduite
} à l'instant t et à l'instant initial

P et P_o : Perte de charge „ „ „
R et R_o : Perte de charge dans l'étranglement
} pour les débits Q et Q_o

$h = y + P$ et $h_o = y_o + P_o$: Pression de l'air dans le réservoir
$H = h + h_a$ et $H_o = h_o + h_a$: „ absolue „ „ „
} à l'instant t et à l'instant initial

h_a : Pression atmosphérique

L , f : Longueur et section de la conduite

$\Omega_c = L \times f$: Volume „ „ „

$Y = y + h_a$, $Y_o = y_o + h_a$; $\Delta = \frac{W_o^2}{2g} \cdot \frac{\Omega_c}{\Omega_o}$,

$W = W_o . W'$, $Q = Q_o . Q'$, $Y_o = \Delta . Y'_o$, $H_o = \Delta . H'_o$, $H = \Delta . H'$,

$P_o = \Delta . P'_o$, $P = \Delta . P'$, $R_o = \Delta . R'_o$, $R = \Delta . R'$, $\Omega = \Omega_o . \Omega'$, $\alpha = Q'^2$

En définitive, nous retiendrons la solution consistant à prendre la moyenne des deux valeurs ainsi calculées.

b. Deuxième phase du mouvement. — L'eau dans la conduite se met en vitesse en sens inverse et, compte tenu de l'approximation (3), l'équation devient

$$\frac{d\alpha}{dZ} - P'_0\alpha = P'_0 - H'_0 Z, \tag{7}$$

dont l'intégration compte tenu des conditions initiales

$$(\Omega')_1 = \Omega'_1, \qquad (\alpha)_1 = 0, \qquad (Z)_1 = Z_1$$

conduit à l'expression

$$\alpha = \frac{H'_0}{P'^2_0} - 1 + \frac{H'_0}{P'_0}Z + \left[1 - \frac{H'_0}{P'^2_0} - \frac{H'_0}{P'_0}Z_1\right]e^{P'_0(Z-Z_1)}. \tag{8}$$

La compression finale de l'air du réservoir correspond à $\alpha = 0$ et à une valeur minimale de Z, Z_2 telle que

$$Z_2 - Z_1 = \frac{1}{P'_0}\operatorname{Log}_e \frac{1 - \dfrac{H'_0}{P'^2_0} - \dfrac{H'_0}{P'_0}Z_2}{1 - \dfrac{H'_0}{P'^2_0} - \dfrac{H'_0}{P'_0}Z_1}. \tag{9}$$

Les valeurs de H_2 et Ω_2 correspondant à Z_2 et relatives à la fin de la seconde phase sont alors les suivantes :

$$H_2 = \frac{H_0}{2}\left[1 - Z_2 + \frac{1}{1+Z_2}\right],$$

$$\Omega_2 = \frac{\Omega_0}{2}\left[\frac{1}{1-Z_2} + 1 + Z_2\right].$$

2. Cas où il existe un étranglement. — *a. Première phase du mouvement.* — Lors de l'arrêt instantané des pompes, le débit de la conduite, emprunté au réservoir d'air, traverse en permanence l'étranglement dont la perte de charge ajoute son effet à celui de la conduite pour freiner les oscillations.

Rien n'est donc changé dans les équations sous réserve de remplacer P'_0 par $P'_0 + R'_0$.

On obtient ainsi l'équation

$$\frac{d\alpha}{dZ} + (P'_0 + R'_0)\alpha = P'_0 - H'_0 Z, \tag{10}$$

dont l'intégration, compte tenu des conditions initiales $\alpha = 1$, $Z = 0$, conduit à l'expression

$$\alpha = \frac{1}{P'_0 + R'_0}\left\{- H'_0 Z + P'_0 + \frac{H'_0}{P'_0 + R'_0} + \left[R'_0 - \frac{H'_0}{P'_0 + R'_0}\right]e^{-(P'_0+R'_0)Z}\right\}. \tag{11}$$

Le maximum Z_1 de Z correspond à $\alpha = 0$ et sa valeur est obtenue en résolvant l'équation

$$Z_1 = \frac{1}{P'_0 + R'_0} \operatorname{Log}_e \frac{H'_0 - (P'_0 + R'_0) R'_0}{H'_0 - (P'_0 + R'_0)(H'_0 Z_1 - P'_0)}. \tag{12}$$

Les valeurs de H_1 et de Ω_1 peuvent alors être calculées comme il a été indiqué dans la première partie de cette Note.

b. Deuxième phase du mouvement. — L'équation devient

$$\frac{d\alpha}{dZ} - (P'_0 + R'_0)\alpha = P'_0 - H'_0 Z. \tag{13}$$

Son intégration donne, compte tenu des conditions initiales $\alpha = 0$ $Z = Z_1$,

$$\alpha = \frac{1}{P'_0 + R'_0} \left\{ H'_0 Z + \frac{H'_0}{P'_0 + R'_0} - P'_0 - \left[H'_0 Z_1 + \frac{H'_0}{P'_0 + R'_0} - P'_0 \right] e^{(P'_0 + R'_0)(Z - Z_1)} \right\}. \tag{14}$$

A la fin de la deuxième phase $\alpha = 0$ et Z prend la valeur minimale Z_2 donnée par

$$Z_2 - Z_1 = \frac{1}{P'_0 + R'_0} \operatorname{Log}_e \frac{H'_0 Z_2 + \dfrac{H'_0}{P'_0 + R'_0} - P'_0}{H'_0 Z_1 + \dfrac{H'_0}{P'_0 + R'_0} - P'_0}. \tag{15}$$

Les valeurs de H_2 et Ω_2 peuvent être alors déterminées comme il a été indiqué précédemment, lors de l'étude sans étranglement.

3. Pour nous rendre compte de la validité des nouvelles formules proposées nous avons comparé, à l'aide de deux exemples, les résultats qu'elles fournissent à ceux obtenus par la méthode graphique de notre précédente étude.

Les écarts observés dans les deux cas sont inférieurs à $\pm 6\%$ en ce qui concerne les valeurs de H_1 et Ω_1; ils n'atteignent pas $\pm 2\%$ pour H_2 et Ω_2.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2549 et 2961.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude, par spectrométrie infrarouge, de la réaction à l'état solide :* $CrO_3 + Cr_2O_3$. *Essai d'interprétation du spectre de vibration de* CrO_3, CrO_2 *et* Cr_2O_3. Note (*) de Mlle **Colette Wadier**, MM. **Clément Duval** et **Jean Lecomte**.

La spectrographie infrarouge d'oxydes de chrome, chauffés à diverses températures, permet de mettre en évidence l'existence de réactions à l'état solide. Celles-ci s'interprètent, d'une manière relativement satisfaisante, en faisant l'analyse du spectre de vibration des produits constituants, au cours du chauffage. Chemin faisant, il a été aussi possible d'étudier le spectre de vibration de CrO_3, CrO_2 et Cr_2O_3 et de proposer des structures pour chacun de ces composés.

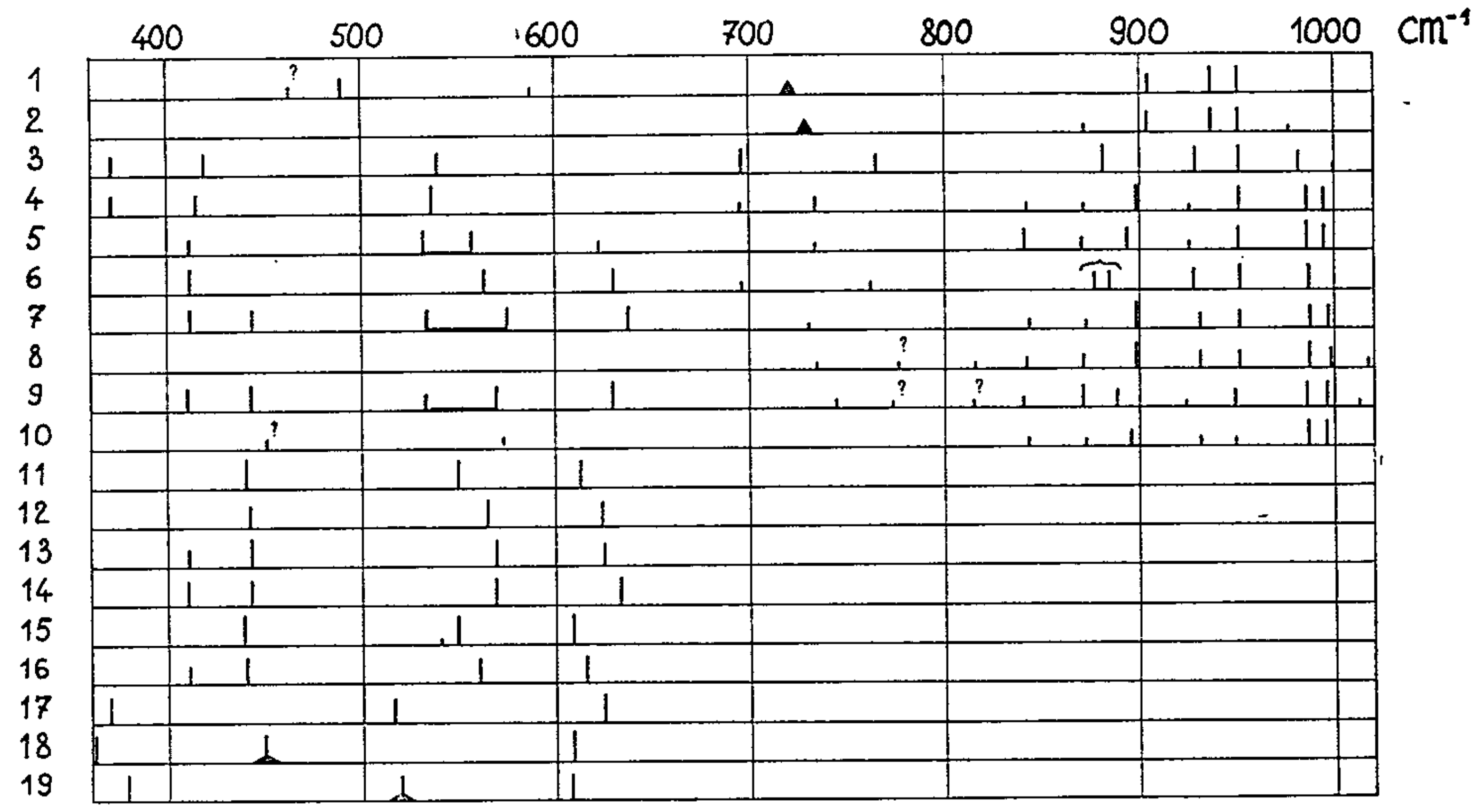
La figure, dans laquelle les positions des bandes d'absorption ont été représentées par des traits (leur hauteur est proportionnelle à l'intensité des bandes), résume nos résultats. Les produits ont été étudiés, à l'état de poudre sèche ou humectée avec du nujol, dans la région de 350-1 200 cm^{-1}, à l'aide de plusieurs spectrographes Perkin-Elmer équipés avec des prismes en chlorure de sodium ou en bromure de césium. Les réactions de pyrolyse ont été suivies avec des thermobalances de Chevenard.

Dans une première partie, nous essaierons d'interpréter, pour la première fois, les spectres de CrO_3, CrO_2 et Cr_2O_3. Dans la deuxième, nous décrirons les modifications des spectres d'absorption infrarouge, à différentes températures de CrO_3 pur ou mélangé à Cr_2O_3, en essayant d'y retrouver les caractéristiques données dans la première partie. Nous terminerons avec une comparaison des études de MM. Bénard et Michel ([1]) sur le magnétisme des oxydes de chrome.

1. Les spectres de vibration des oxydes métalliques restent jusqu'ici fort peu étudiés, parce qu'ils réclament souvent l'étude de longueurs d'onde supérieures à 50 μ. D'ailleurs, alors qu'on peut, au moins en première approximation, examiner séparément les vibrations de certains groupements d'atomes dans les molécules, par exemple, avec les ions de la chimie minérale ou de la chimie organique, les oxydes métalliques demandent souvent la considération des oscillations du réseau cristallin, et chaque composé risque ainsi de poser un problème particulier, alors qu'avec les ions, par exemple, les interprétations peuvent se rattacher à certains types généraux de structures. Enfin, le manque de spectres de comparaison et, le plus souvent, de détermination des structures par rayons X rend plus difficile la résolution des problèmes posés par les oxydes.

a. CrO_3. — L'expérience montre que le passage d'une structure du type XO_4 à une autre du type XO_3 ne déplace pas considérablement les vibrations du type X—O. Aussi prendrons-nous, comme premier terme de comparaison, l'ion CrO_4^{--} dans les chromates métalliques.

En supposant qu'il possède une structure pyramidale régulière, les deux vibrations de déformation, l'une double dégénérée inactive en absorption et l'autre triplement dégénérée, active en absorption, se placent entre 350 et 400 cm^{-1} et les deux vibrations de valence, l'une simple, inactive en absorption et l'autre triplement dégénérée, active en absorption, se trouvent vers 850-900 cm^{-1}. Pour confirmer que ces régions correspondent sensiblement aux vibrations propres de CrO_3, supposé aussi pyramidal, nous nous adresserons d'abord aux bichromates métalliques $M_2Cr_2O_7$ où deux groupements CrO_3, réunis par un pont du type Cr—O—Cr, vibrent en phase ou en opposition de phase [1]. Cette structure avec un pont d'oxygène se retrouve d'ailleurs avec



Spectres d'absorption infrarouge pour : 1, CrO_3 commercial; 2, CrO_3 chauffé à 285°C; 3, CrO_3 chauffé à 340°C; 4, CrO_3 chauffé à 450°C; 5, CrO_3 chauffé à 505°C; 6, $CrO_3 + Cr_2O_3$ chauffé à 285°C; 7, $CrO_3 + Cr_2O_3$ chauffé à 393°C; 8, $CrO_3 + Cr_2O_3$ chauffé à 432°C; 9, $CrO_3 + Cr_2O_3$ chauffé à 475°C; 10, CrO_2 préparé avec l'hydrate d'oxyde chromique; 11, Cr_2O_3 préparé à partir du bichromate de potassium; 12, Cr_2O_3 préparé avec l'hydrate d'oxyde de chrome trivalent; 13, Cr_2O_3 à partir du sulfate de chrome trivalent; 14, Cr_2O_3 à partir du chromite de chrome; 15, chromite d'argent par le bichromate de potassium; 16, chromite d'argent par chauffage du chromate d'argent; 17, chromite de zinc; 18, chromite de cadmium; 19, chromite de cobalt.

les pyrophosphates métalliques renfermant $P_2O_7^{----}$ [2], l'anhydride iodique I_2O_5 [3], divers acides iodiques [4], les pyrosulfites contenant $S_2O_5^{--}$ [15], etc. Dans tous les cas, les vibrations du groupement XO_2 ou celles du groupement XO_3 sont complètement séparées dans le spectre de celles du pont X—O—X. Nous pouvons aussi tirer d'utiles informations en considérant les composés $M[CrO_3F]$ et $M[CrO_3Cl]$ où l'on admet une symétrie C_{3v}. L'ensemble du spectre se laisse alors interpréter, avec des vibrations de valence CrO_3 vers 910 et 946 cm^{-1} et des

vibrations de déformation symétrique de ce groupement à 340 cm^{-1} (pour le fluor) et 290-310 cm^{-1} (pour le chlore), ce qui marque, dans ce cas, une influence particulièrement notable de l'halogène ([5]).

Il n'existe donc aucune hésitation à attribuer, dans les spectres 1 *et* 2, *les bandes de la région de* 904 *à* 950 cm^{-1} *à des vibrations de valence de l'oxyde* CrO_3. *Nous reviendrons plus loin sur les vibrations de déformation.*

b. CrO_2. — Le meilleur terme de comparaison nous semble être le chlorure de chromyle CrO_2Cl_2, étudié par Stammreich et coll. ([6]) au moyen de l'effet Raman, et dans lequel les deux groupes CrO_2 et $CrCl_2$ peuvent être considérés, en première approximation, comme vibrant indépendamment. Les vibrations de valence de CrO_2, considéré comme groupement triatomique angulaire, se placent très rapprochées l'une de l'autre à 984 et 994 cm^{-1} et la vibration de déformation à 357 cm^{-1}. En dehors des vibrations plus spécifiques de $CrCl_2$, le spectre de diffusion accuse aussi deux vibrations à 216 cm^{-1} (pour la torsion) et 230 cm^{-1} (pour la rotation). Dans les spectres 4, 5, 7 et 10, on peut donc attribuer les deux bandes observées vers 983 et 995 cm^{-1} à des vibrations de valence de CrO_2. La bande, que nous trouvons vers 370 cm^{-1}, pourrait représenter une vibration de déformation de ce groupement.

c. Cr_2O_3. — Dans la région accessible avec un prisme de chlorure de sodium, une étude antérieure donne les spectres de Cr_2O_3 provenant de deux origines différentes ([8]). Dans le même domaine, Brame Jr, Cohen, Margrave et Meloche ([7]) fournissent une intéressante comparaison des spectres de Cr_2O_3, Ga_2O_3 et Al_2O_3 (ces trois oxydes se présentent comme rhomboédriques); dans les trois cas, une seule bande forte se situe entre 650 et 750 cm^{-1}. Cette ressemblance remarquable entre les trois spectres conduit à proposer une interprétation commune.

Elle repose sur la structure de Al_2O_3 rhomboédrique, admise à la suite d'études par rayons X, dans laquelle chaque atome d'aluminium se trouve entouré de six atomes d'oxygène, correspondant ainsi à une symétrie octaédrique. Rappelons que certains auteurs russes comme Kolossova ([9]) ont également considéré, avec certains silicates comme le béryl et la cyanite, la présence de bandes dans la région de 690-735 cm^{-1} comme se rattachant aux vibrations de l'octaèdre AlO_6. L'un de nous, en collaboration avec Mme Vincent-Geisse ([10]) a confirmé cette interprétation pour le béryl. Une diminution de la distance Al—O conduirait à un déplacement vers la région 720-780 cm^{-1}; mais c'est la proportion de liaisons covalentes qui jouerait le rôle essentiel ([9]). Enregistrant, pour la première fois, en dessous de 650 cm^{-1} le spectre de Al_2O_3, nous avons trouvé des bandes fortes ou assez fortes à 448, 590 et 650 cm^{-1}, c'est-à-dire voisines de celles de Cr_2O_3 préparé à partir du sulfate, de l'hydrate ou du chromite de chrome ou encore du bichromate de potassium. Dans

les trois premiers cas, nous trouvons toutefois une bande supplémentaire vers 412 cm^{-1}.

Il semble donc possible de considérer, avec Cr_2O_3, six atomes d'oxygène formant un octaèdre autour d'un atome de chrome. Les spectres de Cr_2O_3, préparé par diverses méthodes (n°s 11 à 13), indiquent la présence de trois ou quatre bandes. De plus, M. Parodi, dans un travail déjà ancien [11] sur des oxydes du type X_2O_3 a montré qu'il existait trois ou quatre bandes d'absorption dans une région que nous ne pouvions pas atteindre avec nos spectrographes. Pour Al_2O_3, elles se situent à 194, 244 et 327 cm^{-1} environ. Si donc il existe des atomes d'oxygène aux sommets d'octaèdres, présentant en leur centre un atome de chrome ou d'aluminium, ces octaèdres sont nécessairement déformés. Avec une structure régulière, nous devrions, en effet, trouver seulement deux régions d'absorption, l'une correspondant à un mouvement de valence et l'autre à un mouvement de déformation et répondant tous deux à la symétrie F_{1u} (vibrations triplement dégénérées). Comme visiblement, le nombre des bandes observées apparaît nettement plus grand, les six vibrations de l'octaèdre déformé semblent se manifester en absorption. En réalité, les levées de dégénérescence, qui devraient se produire pour les vibrations doublement et triplement dégénérées, n'apparaissent pas clairement en raison d'une dispersion insuffisante. La considération de ces octaèdres, plus ou moins déformés, semble aussi une bonne voie pour l'interprétation des spectres des chromites métalliques $M_2Cr_2O_4$, que deux d'entre nous avaient étudiés, il y a une vingtaine d'années, dans l'espoir de rattacher leurs spectres à ceux de composés de structure X_2Y_4. Cette hypothèse de travail a été reconnue très vite comme inexacte, mais nous n'avions pas compris, à cette époque, pourquoi nous ne trouvions aucune bande d'absorption dans les nombres d'onde supérieurs à 650 cm^{-1}. Deux d'entre nous [13] ont, depuis lors, précisé la position des bandes d'absorption des chromites métalliques en dessous de cette limite.

2. Ce qui précède va nous permettre de suivre, au moins qualitativement, les modifications qui se produisent au cours du chauffage, dans les produits étudiés. Les spectres 1 et 2, qui correspondent respectivement à l'anhydride CrO_3 commercial à la température ambiante ou chauffé jusqu'à 285°C, sans perte de poids, apparaissent très voisins. Ils correspondent bien à ce qu'on peut attendre pour un modèle pyramidal à quatre masses, *sans symétrie ternaire* (existence de trois vibrations de valence entre 904 et 950 cm^{-1}). Mais, en plus des bandes prévues, on en observe d'autres, par exemple vers 720-730 cm^{-1} (large) qui pourraient être dues à des impuretés ou à une polymérisation. Un chauffage, soit lent, soit rapide, jusqu'à 344°C environ, température située au milieu d'un palier de la courbe de thermolyse, conduit à un nouveau spectre (n° 3). Les vibrations de valence de CrO_3 ont disparu pour faire place à des

maximums vers 880, 930, 961 et 985 cm^{-1} *qui indiquent l'apparition de* CrO_2 *et la modification de structure de* CrO_3. Des changements considérables se sont produits dans la région 880-985 cm^{-1} et dans celle des basses fréquences. La bande assez forte, vers 690 cm^{-1}, ainsi que les bandes de 420 et 540 cm^{-1}, pourraient être interprétées comme révélant la formation de Cr_2O_3, mais il manque la région d'absorption, qui lui est caractéristique, vers 630 cm^{-1}, et il existe tout de même des différences importantes (surtout dans les basses fréquences) entre les spectres 3 et 6 (mélange équimoléculaire $CrO_3 + Cr_2O_3$). A mesure que la température s'élève, la présence de CrO_2 se confirme (vibrations de valence vers 985-995 cm^{-1}) dans les spectres 4 et 5 (chauffage de CrO_3 jusqu'à 450 et 505°C respectivement). Il semble bien que, malgré l'absence de bande vers 630 cm^{-1}, il existe de l'oxyde Cr_2O_3.

Les spectres 6, 7, 8 et 9 correspondent au mélange équimoléculaire $CrO_3 + Cr_2O_3$, chauffé à 285, 393, 432 et 470°C. La formation de CrO_2 se confirme nettement. On retrouve naturellement, surtout dans les basses fréquences, les bandes caractéristiques de Cr_2O_3, lequel représente l'un des constituants. On remarquera, en passant, que la région de 410 à 440 cm^{-1} comporte une ou deux bandes, comme d'ailleurs dans le cas de Cr_2O_3 préparé par différentes méthodes. L'absorption, entre 530 et 575 cm^{-1}, se traduit par une bande large, qui commence à apparaître dans le spectre 5 (CrO_3 chauffé jusqu'à 505°C). Il est donc assez difficile de dire s'il existe encore des bandes caractéristiques de CrO_3; dans tous les cas, sa structure, suivant les spectres du mélange $CrO_3 + Cr_2O_3$ chauffé à diverses températures doit être différente de celle des spectres 1 et 2 (CrO_3 commercial ou chauffé à 285°C).

Les spectres 3 à 9 inclus présentent des modifications remarquables dans la région entre 1 020 et 800 cm^{-1}, qui correspondent surtout à une augmentation du nombre de maximums. A côté des deux bandes fort rapprochées, vers 985 et 995 cm^{-1}, que nous avons attribuées à CrO_2, on en trouve d'autres, dont le nombre semble croître avec l'élévation de la température. Nous sommes ainsi conduits à penser que, dans tous les produits étudiés, il n'existe pas vraiment de molécules CrO_2 mais des chaînes en zigzag Cr—O—Cr—O—Cr—O..., dans lesquelles se greffent des atomes d'oxygène sur les atomes de chrome. Peut-être même se produit-il, entre deux ou plusieurs chaînes, des liaisons sur la nature desquelles nous ne possédons pas de renseignements; mais, ce qui semble certain, c'est que la multiplication des maximums, dans la région des vibrations de valence 800-1 020 cm^{-1} correspond à un accroissement du nombre des particules vibrantes dans le modèle considéré. Rappelons, en passant, que si l'existence de molécules SO_2 n'a jamais été mise en doute, la transposition à SeO_2 n'est pas possible. Suivant un article assez récent ([12]), on aurait affaire à des chaînes en zig zag comme celles que nous proposons, par analogie, pour CrO_2.

3. Il est assez satisfaisant que l'examen par spectrographie infrarouge des produits obtenus par chauffage de CrO_3 et de Cr_2O_3 conduise à des conclusions de même nature que celles de Michel et Bénard, dans l'examen des propriétés magnétiques. Tout d'abord, l'oxyde ferromagnétique, recherché par ces auteurs, est bien un bioxyde CrO_2, que nous avons caractérisé par des maximums d'absorption infrarouge, et non un chromate de chrome de formule brute identique, ni un oxyde de formule hypothétique Cr_5O_9. Par suite de l'absence de bandes de l'oxygène dans l'infrarouge, sauf avec l'action de pressions élevées, nous ne pouvons pas confirmer l'existence d'une solution solide de Cr_2O_3 dans l'oxygène, mais seulement la présence de Cr_2O_3 qui semble indéniable.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) H. STAMMREICH, D. BASSI, O. SALA et H. SIEBERT, *Spectrochimica Acta*, 13, 1958, p. 192-196.
(2) W. BUES et H. W. GUERKE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 288, 1956, p. 291-306; *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2681.
(3) C. DUVAL et J. LECOMTE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 79, 1960, p. 523.
(4) T. DUPUIS et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 26.
(5) T. DUPUIS, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3332.
(6) H. STAMMREICH, K. KAWAI et Y. TAVARES, *Spectrochimica Acta*, 1959, p. 438-447.
(7) E. G. BRAME Jr., S. COHEN, J. L. MARGRAVE et V. W. MELOCHE, *J, Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 1957, p. 90-92.
(8) T. DUPUIS, *Mikrochim. Acta*, 5, 1962, p. 963-976.
(9) V. A. KOLOSSOVA, *Optics and Spectroscopy*, 6, 1959, p. 20-23.
(10) J. VINCENT-GEISSE et J. LECOMTE, *Z. Physik*, 173, 1963, p. 149.
(11) M. PARODI, *Thèse*, Paris, 1938; *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 906.
(12) P. A. GUIGUÈRE et M. FALK, *Spectrochimica Acta*, 6, 1960, p. 1-5.
(13) CL. DUVAL et C. WADIER, *Tercera reunion internacional sobre reactividad de los solidos*, Madrid, 1956, p. 283.
(14) A. MICHEL et J. BÉNARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1943, p. 126 et 315.
(15) C. ROCCHICCIOLI, *Thèse*, Paris, 1960; *Ann. Chim.*, 5, 1960, p. 999.

(*Laboratoire de Recherches microanalytiques,*
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris
et *Laboratoire de Recherches physiques,*
Département Infrarouge, Sorbonne.)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Nouvelles préparations des chlorures d'iridium-III dichlorotétrapyridinés.* Note (*) de M. **Marcel Delépine** et Mlle **Fernande Larèze.**

Au lieu de la préparation indiquée antérieurement (1), comportant l'emploi de l'autoclave sur un complexe double préalablement obtenu, les auteurs ont atteint la tétrapyridination par l'action de la pyridine (au bain-marie) sur les trichlorures d'iridium-III aquodipyridinés.

Dans une Note précédente (1), nous avons obtenu les chlorures d'iridium-III dichlorotétrapyridinés par l'action de la pyridine à 130° (en autoclave) sur un complexe d'abord préparé au bain-marie à partir de l'iridium-III dipyridino (*trans*) tétrachlorure de potassium en milieu pyridiné hydroalcoolique. Cette première opération s'arrête audit complexe parce que, dès qu'il se forme, le dérivé tétrapyridiné réagit sur le dérivé dipyridiné encore présent, pour former un double complexe qui est insoluble, en vertu des réactions suivantes :

$$K(IrPy_2Cl_4) + 2Py = (IrPy_4Cl_2)Cl + KCl,$$
$$(IrPy_4Cl_2)Cl + K(IrPy_2Cl_4) = (IrPy_4Cl_2)(IrPy_2Cl_4) + KCl.$$

Nous nous sommes démandé si l'on ne pourrait pas plus simplement partir des dérivés aquo du type $IrPy_2(H_2O)Cl_3$. Nous rappelons que ceux-ci s'obtiennent par action de la chaleur sur les solutions aqueuses des dipyridinotétrachlorures à 130° en autoclave (2) ou par l'action de la lumière sur les solutions de ces sels (3), voire même sur l'acide *trans* dipyridiné (3). Ces aquodipyridinés se présentent sous deux aspects : les dipyridinés *trans* sont rouge orangé, les *cis* sont jaune orangé. La transformation envisagée peut s'écrire

$$IrPy_2(H_2O)Cl_3 + 2Py = (IrPy_4Cl_2)Cl + H_2O.$$

Voici l'expérience avec le dérivé *trans*. On chauffe au bain-marie bouillant pendant 2 h dans un ballon surmonté d'un reflux, un mélange constitué par 10 g de composé aquo, avec 200 g d'eau, 150 g d'alcool absolu et 20 g de pyridine. L'alcool est ici présent, parce qu'il active la réaction [supposition tirée de l'activation très singulière de la pyridination des chlorosels de rhodium (4)]. Le liquide devient d'un beau jaune; on le concentre au bain-marie jusqu'à 60 g. Après refroidissement, on récolte 8,3 g de cristaux lamellaires [sel *a* de la Note (1)]; les eaux mères concentrées davantage, presque à viscosité, donnent 3 g de gros cristaux (sel *b*). Lors de la recristallisation de 8,3 g de sel *a* dans 10 parties d'eau bouillante, on a séparé environ 0,25 g d'insoluble, qui a été considéré comme du trichlorure tripyridiné; après filtration et refroidissement, on a obtenu le sel *a* en lamelles bien cristallisées. La recristallisation du sel *b* a été également efficace.

Les expériences avec l'aquodipyridiné *cis* ont fourni des résultats notablement moins avantageux.

Avec 10 g traités comme le dérivé *trans*, on a récolté seulement 3,6 g de cristaux lamellaires; ils n'étaient pas entièrement solubles dans l'eau; par cristallisation dans 10 parties d'eau bouillante, ils ont laissé 0,4 g d'insoluble. Les eaux mères des 3,6 g, concentrées, ont donné une masse gommeuse épaisse dont nous n'avons pas réussi à tirer de nouveaux cristaux. Nous pouvons seulement dire qu'elles contiennent probablement un peu de sel *b*. Traitées par l'acide chlorhydrique au bain-marie, la masse gommeuse a permis une double décomposition avec l'iodure de potassium; précipitation d'un sel jaune qui, repris par l'eau bouillante, a fourni des cristaux jaunes dont la calcination donne 27,5 % d'iridium, alors que l'iodure ($IrPy_4Cl_2$) I exige 27,2 %. Cela signifie que cette masse gommeuse contient le second isomère tétrapyridiné.

Bref, on pourra recourir au trichlorure aquodipyridiné *trans*, qui donne d'assez bons rendements; le dérivé *cis* est moins favorable.

A titre d'essai, nous avons tenté de voir si l'on pouvait dépasser la tétrapyridination. Un chauffage du chlorure dichlorotétrapyridiné avec de la pyridine pendant 2 h à 130° ne l'a pas transformé. En poussant la température à 180°, pendant 17 h, on n'a recueilli après concentration que des cristaux insolubles dans l'eau, solubles dans le chloroforme; on les a considérés comme étant du chlorure tripyridiné $IrPy_3Cl_3$.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) M. DELÉPINE et Mlle F. LARÈZE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3912.

(2) M. DELÉPINE, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1373; *Ann. Chim.*, 11e série, 4, 1935, p. 271.

(3) M. DELÉPINE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2468 et 242, 1956, p. 27.

(4) M. DELÉPINE, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 559; *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 20, 1953, p. 371.

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones,*
Collège de France.)

ENDOCRINOLOGIE. — *A propos de la présence d'activités hormonales de type antéhypophysaire dans les extraits d'hypothalamus.* Note (*) de MM. **Robert Courrier**, **Marian Jutisz** et Mme **Andrée Colonge**.

L'étude histologique de fragments hypothalamiques de Mouton révèle l'existence d'un lobe tubéral important autour de la tige pituitaire et jusqu'à l'éminence médiane.

Nous avons signalé récemment [1] la présence, dans un extrait salin d'hypothalamus de Mouton, d'une activité folliculo-stimulante de type FSH. Cette activité s'exerce directement sur les glandes génitales de Rat sans passer par un relais hypophysaire, ce qui la distingue nettement d'un libérateur hypothalamique.

L'existence d'une telle activité est venue s'ajouter aux démonstrations qui ont été faites de la présence, dans certains extraits acides d'hypothalamus, de substances dont le pouvoir physiologique s'apparente étroitement à celui des hormones préhypophysaires véritables. La première observation à ce sujet est due, sans doute, à Royce et Sayers [[2], [3]] qui, en 1958 et en 1960, ont signalé la présence d'une activité de type ACTH dans un extrait acide de fragments hypothalamiques de Veau qui comprenaient l'éminence médiane et la tige pituitaire. Par la suite fut observée une activité de type ACTH dans certains extraits acides d'hypothalamus de Bœuf [[4], [5]], de Porc [6] et de Chien [7]. Les extraits acides d'hypothalamus de mouton peuvent renfermer des activités de type TSH [8] et LH [9]. Chez le Rat par contre, Mc Cann et Haberland [5] n'ont pu déceler l'activité de type ACTH.

Ces constatations ont suscité des hypothèses variées pour expliquer de telles présences [[1], [6]]. La plus simple est d'ordre anatomique. Quand les extraits sont préparés à partir de fragments hypothalamiques renfermant l'éminence médiane et la tige pituitaire, on peut supposer qu'il existe, dans les régions prélevées, des cellules hypophysaires appartenant à la *pars tuberalis*. D'où la nécessité d'un examen histologique.

L'étude anatomique de la *pars tuberalis* a été envisagée chez un certain nombre d'espèces. Dans le traité de von Möllendorf, Romeis [10] publie des schémas qui révèlent que ce lobe tubéral monte vers l'hypothalamus en formant un manchon autour de la tige pituitaire, il peut s'étaler ensuite plus ou moins largement sous l'éminence médiane.

Explication des figures.

Diverses régions de la tige pituitaire de Mouton enveloppée par une *pars tuberalis* importante.

MM. ROBERT COURRIER, MARIAN JUTISZ et Mme ANDRÉE COLONGE.

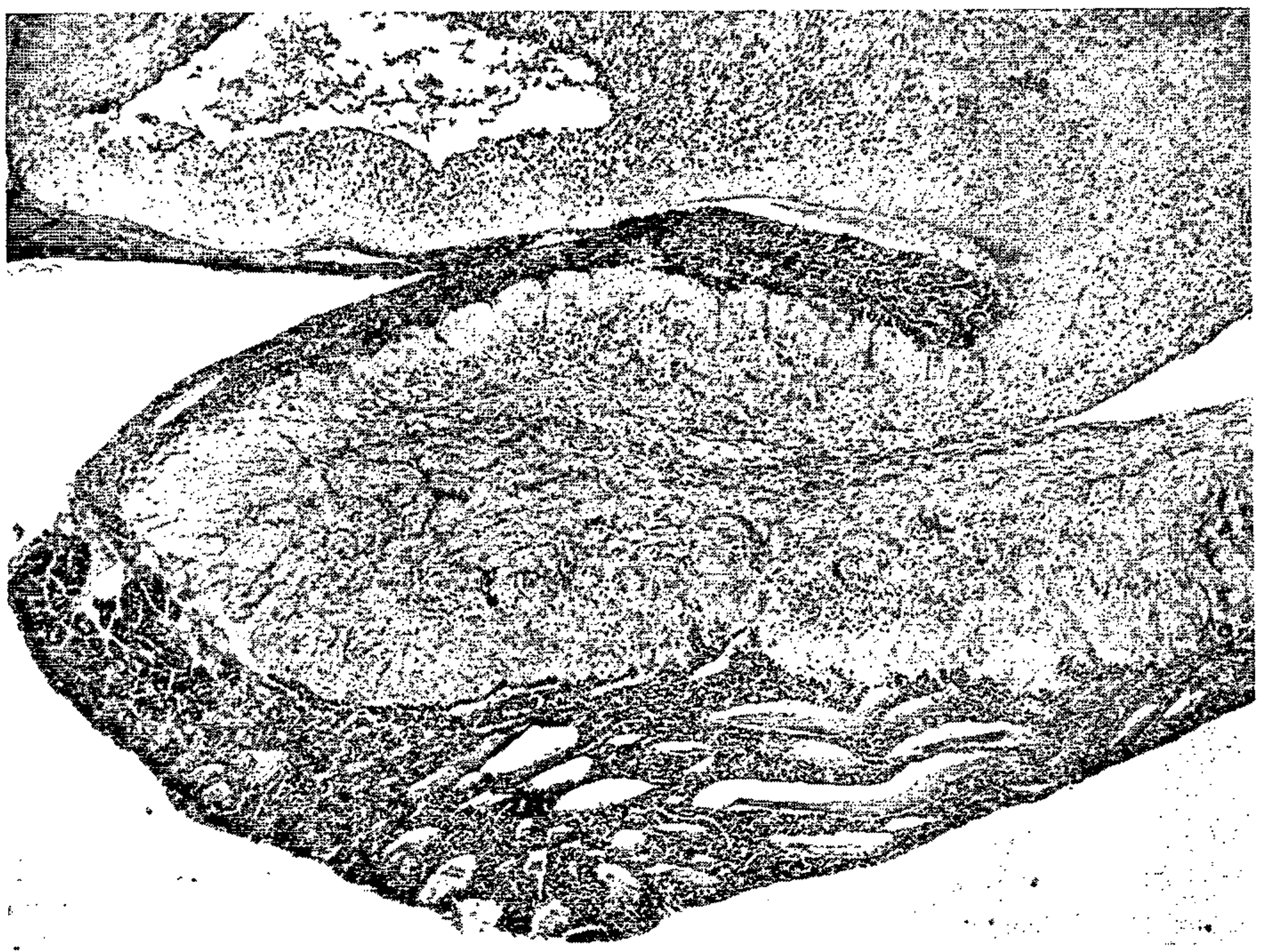


Fig. 1.

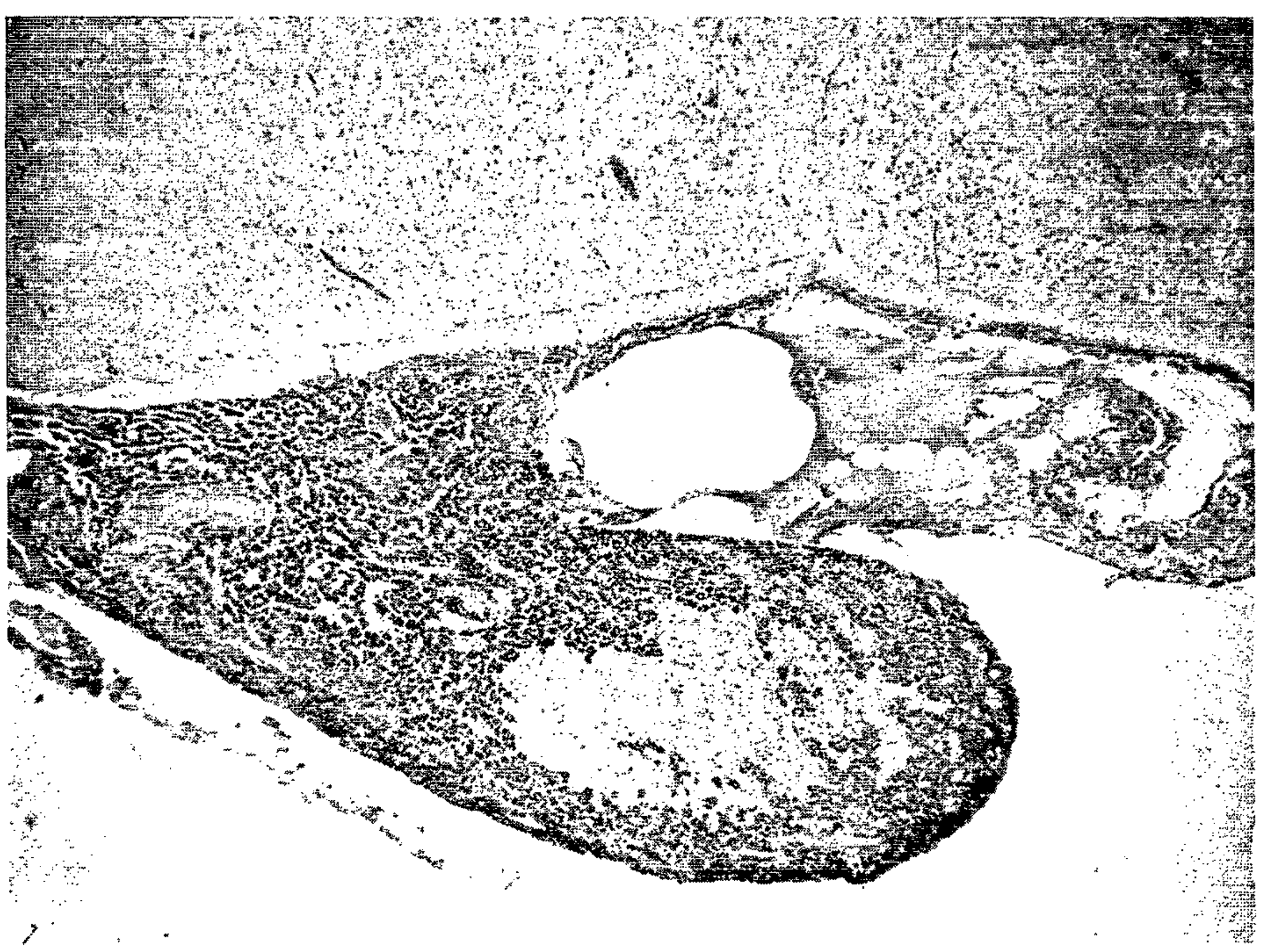


Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 4.

Dans un Colloque récent sur la cytologie de l'adénohypophyse ([11]) organisé par J. Benoit, Wingstrand donne quelques renseignements sur la structure de la *pars tuberalis*, en particulier chez les Oiseaux. L'auteur signale la bibliographie relative à ce sujet.

La cytologie du lobe tubéral n'a pas fait l'objet jusqu'ici d'études très approfondies. On y a décrit surtout des cellules petites et chromophobes. Toutefois J. Racadot ([12]) a observé, chez le Chat et le Cobaye, des cordons cellulaires pouvant constituer par places des vésicules à colloïde fortement positive avec la méthode au PAS (periodic acid-Schiff).

Le même auteur a signalé des cellules PAS-positives dans le lobe tubéral de Mouton. Cette *pars tuberalis*, qui peut venir tapisser plus ou moins l'éminence médiane, est bien vascularisée; sans présenter le degré de développement des éléments du lobe antérieur, ses cellules sont parfois assez volumineuses et peuvent offrir des affinités tinctoriales caractéristiques. Racadot y reconnaît entre autres des cellules à prolactine.

Nous avons fixé dans du liquide de Bouin quelques fragments hypothalamiques de Mouton tels qu'ils nous sont envoyés au laboratoire pour la préparation des extraits. Ces fragments renferment l'éminence médiane et la tige pituitaire. Les préparations histologiques, présentées sur des coupes en série, démontrent nettement l'existence d'un lobe tubéral important qui entoure la tige pituitaire et s'étend sous l'éminence médiane. Entre de nombreux vaisseaux, on trouve de larges plages de cellules dont certaines sont assez volumineuses. Malgré la simplicité de la technique employée, on perçoit çà et là des îlots de lobe antérieur. Nous publions ici des photographies qui compléteront notre description.

En somme, les fragments d'hypothalamus de Mouton qui servent à la préparation de certains de nos extraits et qui comportent l'éminence médiane et la tige pituitaire, peuvent renfermer en quantité appréciable du tissu tubéral constitué par des cellules qui ne semblent pas indifférentes et qui peuvent présenter des caractères d'éléments glandulaires. Ce détail histologique a son importance : il ne peut être négligé par les expérimentateurs qui étudient l'activité d'extraits hypothalamiques, ni par ceux qui pratiquent l'hypophysectomie. Pour affirmer que celle-ci est totale, il faut examiner des coupes sériées, non seulement de la selle turcique, mais aussi de la base du cerveau.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

([1]) R. Courrier, A. Colonge, E. Sakiz, R. Guillemin et M. Jutisz, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1206.

([2]) P. C. Royce et G. Sayers, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 98, 1958, p. 677.

([3]) P. C. Royce et G. Sayers, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 103, 1960, p. 447.

([4]) G. Farrell, *Endocrinology*, 65, 1959, p. 29.

([5]) S. M. Mc Cann et P. Haberland, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 102, 1959, p. 319.

([6]) R. Guillemin, A. V. Schally, H. S. Lipscomb, R. N. Andersen et J. M. Long, *Endocrinology*, 70, 1962, p. 471.

(7) A. V. Schally, H. S. Lipscomb, J. M. Long, W. E. Dear et R. Guillemin, *Endocrinology*, 70, 1962, p. 478.

(8) R. Guillemin, E. Yamazaki, M. Jutisz et E. Sakiz, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1018.

(9) R. Guillemin, M. Jutisz et E. Sakiz, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 504.

(10) B. Romeis, in *Handbuch der Microscopischen Anatomie des Menschen*, VI, 3e partie, Springer Verlag, Berlin, 1940.

(11) K. G. Wingstrand, in *Cytologie de l'adénohypophyse* (*Colloque international du C. N. R. S.*, Paris, 9-12 septembre 1963).

(12) J. Racadot, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1269.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie du Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e*).

MÉTHODOLOGIE. — *Problèmes en groupements continus, au voisinage des cas impossibles*. Note (*) de M. **Georges Bouligand**.

I, Le plan suivi. — II. Nouvelles indications tirées des densités d'énergie, à l'instant *t*, dans le mouvement irrotationnel d'un liquide. Types de données frontières incompatibles. Partage du champ d'exemples, ainsi complété, d'après leur aptitude à livrer ou non des microphénomènes. — III. Retour à la méthodologie historico-critique.

I. — 1. Le plan suivi part d'exemples pour aboutir à des vues générales. J'opère donc en prolongeant l'étude antérieure d'un thème dans une note N [1] qui introduisait, avec le *champ de vitesses d'un liquide en mouvement irrotationnel*, la *densité* correspondante *de l'énergie cinétique* (exprimée en égalant l'unité de masse à l'unité de volume). Jusqu'à nouvel ordre, je raisonne dans un R^3 euclidien.

A la faveur d'un énoncé de O. D. Kellogg [2], dont les conséquences mènent à conclure plus nettement au n° 4 de la Note citée, j'atteins alors des cas d'incompatibilité qu'on éprouve à vouloir déterminer, dans un ouvert connexe Ω, ladite densité par ses valeurs frontières, quand par surcroît, on lui interdit *de s'annuler en quelque point de* Ω, condition qu'on voudra bien tenir pour vérifiée quand, en bref, je parle du *problème restreint* : ce dernier est impossible dès que la donnée frontière s'annule sur une partie de $\overline{\Omega} - \Omega$ formant, sur ce fragment périphérique, un « domaine », cela moyennant conditions qui seront précisées. J'indique un autre cas d'incompatibilité, de type différent (n° 4).

1 *bis*. Cette recherche liminaire me fournit un matériel d'exemples dont chacun, faisant rencontrer une incompatibilité, appelle d'emblée l'examen de cas infiniment voisins. Je le joins au matériel retenu au même titre dans un travail récent [3], en vue d'attirer l'attention sur des *microphénomènes*. D'où le partage prévu ici même, dans le sommaire, partage dans lequel on n'oubliera pas la présence, en cinématique des liquides, de microphénomènes produits sans être imputables à une proximité arbitrairement étroite de tel cas impossible; d'ailleurs, la chose se répète dans les problèmes d'isométrie des surfaces étudiés par H. Lebesgue [4]. Ce point rappelé, je m'occuperai sauf au n° 5 des *groupements continus*, *au voisinage des cas impossibles*.

Dans le champ ainsi délimité, je marque dès maintenant l'origine d'une telle distinction, par un recours à la notion d'*intégrale paratingente* et à la dimension de l'ensemble limite afférent.

1 *ter*. Les *vues générales*, objet de la section II, émergent d'un exemple subsidiaire. Je le rencontre en revenant à l'organisation par Leibniz du calcul infinitésimal, après analyse comparée de cas résolus, cela par un recours au triangle caractéristique. Or, dans l'actuel, on est ainsi conduit

à rétablir la même complémentarité que ci-dessus (au cours du n° 1 *bis*), en étudiant le nouveau thème

« microstructure, linéaire ou non, d'un arc simple ».

Après quoi, au fil de l'histoire, il serait opportun, ayant quitté Leibniz, de s'avancer vers deux pionniers de l'hydrodynamique des fluides parfaits, Euler et Lagrange, portés par leur commun idéal à préférer les moyens opératoires; cela sans omettre la tendance complémentaire de Monge et de son école à user de l'Analyse géométrique, préludant à l'actuel recours aux types d'espaces (5). Dans l'histoire, entre deux dates avoisinant 1740 et 1940, s'affirment ainsi deux courants très stables, malgré leurs incidences mutuelles, toutes choses convenant à rapprocher les méthodes. Ces dernières indications seront détaillées en un autre texte.

II. — 2. LE PROBLÈME RESTREINT, *relatif aux densités d'énergie.* — Je pars du système partiellement linéaire

$$\operatorname{div}(\operatorname{grad} U) = 0, \qquad W = \overline{\operatorname{grad}}^2 U.$$

lequel admet toutes solutions obtenues en adjoignant à quelque U (M) harmonique sur Ω (*cf.* n° 1), le carré de son gradient au point M. On voit déjà le contraste entre l'atteinte immédiate de cette résolution synoptique et la haute difficulté d'obtenir une solution particulière $\overline{U}$, $\overline{W}$, une fois données les valeurs frontières de $\overline{W}$. Pour R^3, je n'ai pu décider quant à l'unicité, moins encore quant à l'existence de solutions. Je m'en tiens à des points tout à fait immédiats :

p_1. Quel que soit le domaine Ω, la subharmonicité de W sur Ω montre qu'en prenant W constant sur la frontière, on peut lui attribuer la même valeur en tout point intérieur : faute de ce choix, on aurait pour W un minimum dans Ω, lequel ne peut être nul, par définition du problème restreint. On est ainsi conduit à chercher si, pour une U harmonique dans Ω, $\overline{\operatorname{grad}}^2$ U peut y présenter un *minimum non nul.* Les trois conditions du premier ordre seraient alors du type

$$XU_x + YU_y + ZU_z = 0,$$

en égalant tour à tour X, Y, Z aux éléments d'une rangée dans le tableau des dérivées secondes de U. Ainsi la *hessienne* de U reparaît « à propos d'un tel minimum » après avoir émergé comme support d'arcs en chaque point desquels on aurait $W = 0$ (6). Toutefois, est-il malaisé d'affirmer qu'un minimum non nul puisse advenir pour W, autrement dit que la résolution du système indiqué livre sans plus des « points stationnaires »; ce que pourrait élucider le recours à des polynomes harmoniques, échelonnés par degrés.

p_2. On forme à volonté des exemples de solutions du problème restreint en partant de tels polynomes et en retenant tel domaine Ω où le W qui provient de l'un d'eux ne s'annule pas. D'un tel cas, on peut alors tenter

de passer à des cas infiniment voisins. La différentielle généralisée requise à pareille fin conduit à ce problème marginal : déterminer une fonction harmonique dans Ω, par la dérivée prise en chaque point frontière suivant la direction en ce point de grad $\mathcal{U}$, étant notée $\mathcal{U}$ la fonction U particulière dont on était parti. Or, en se limitant au cas où ledit gradient demeure univoque et continu sur $\overline{\Omega}$, où de plus la frontière est autour de chaque point une surface à paratingent plan, on voit que la propriété de flux total nul, vérifiée par ce gradient à la frontière de Ω, exclut notre problème marginal de la catégorie pour laquelle on dispose de son théorème d'existence vraiment primordial ([7]).

p_3. Le problème restreint tirerait, le premier, tout avantage de la marche qui suppose la solution obtenue pour une boule B ([8]). Or, un tel recours est ingrat, faute d'un lemme relatif aux polynomes harmoniques et de gradient non nul sur l'intérieur de B.

3. Types de données frontières incompatibles. — Les soudures plutôt imprévues rencontrées dans les points p_1, p_2, p_3 de la précédente enquête, engagent dans un esprit de complémentarité, à recueillir des cas impossibles.

Il en apparaît, sous les conditions retenues au n° 1 quand, prenant pour Ω une boule B, on impose à W de s'annuler sur un morceau de la frontière contenant au moins une calotte K, morceau dont le complémentaire en englobe une autre, sur la totalité de laquelle W dépasse une constante positive. Un tel exemple s'inscrit dans ce théorème plus général :

Soit Ω un domaine dont la frontière Φ est partout à paratingent plan. Si W *doit s'annuler sur une partie φ de Φ, formant un « domaine » relatif à Φ, tandis que sur une autre partie ψ, elle-même « domaine » sur Φ et disjointe de φ, les valeurs de* W *doivent dépasser une constante positive, la détermination de* W *se heurte à une incompatibilité.*

3 *bis*. Cela découle immédiatement du suivant énoncé de Kellogg (réduit aux notations ici convenues).

Si U est harmonique sur $\overline{\Omega}$ et si la frontière $\overline{\Omega} - \Omega$ contient un continu K, « domaine » sur Φ et pièce *régulière* de surface (le mot en italiques implique, sans plus, la planéité du paratingent en chaque point de K), alors U et, par là-même W, sont identiquement nuls sur Ω dès que U et dU/dn s'annulent sur K.

En effet, l'annulation de W sur K annule bien *ipso facto* sur ce continu les valeurs de U et dU/dn. Je rappelle sans plus que la proposition de Kellogg est une conséquence d'un théorème de prolongement analytique entre deux fonctions harmoniques, l'une dans une partie de Ω, l'autre dans une partie de l'ouvert extérieur à Ω, lesdites parties ayant en commun un continu frontière K, pièce *régulière* de surface, au sens indiqué.

L'incompatibilité à laquelle j'aboutis au n° 3 rend caduque la tentative faite au n° 4 de ma Note rappelée ici même au n° 1.

L'importance de ce résultat viendrait à s'accroître si l'on pouvait étudier assez complètement la détermination de W en imposant des conditions frontières *arbitrairement voisines* de celles ayant motivé l'impossibilité qui vient d'être établie. Or, l'intérêt majeur de p_1, p_2, p_3 (au cours du n° 2) est de montrer les obstacles (au moins provisoires) à raisonner sur pareil type de modification.

4. Malgré quoi, il demeure possible de recueillir un matériel d'exemples encore assez étoffé pour être efficace. J'indique d'abord le cas où Ω est un domaine compris entre sphères concentriques A, B de rayons a, b et où l'on impose aux densités d'énergie périphériques des valeurs α^2, β^2 constantes sur nos sphères. On établit alors, pour l'existence d'une solution *respectant la symétrie sphérique* de ces données, la condition

$$|\alpha|a^2-|\beta|b^2=0$$

faute de laquelle on retrouve une incompatibilité. La modification recherchée présenterait toujours la même difficulté, si l'on s'en tenait à l'équation de Laplace, en tentant de rompre les susdites conditions de symétrie. Mais on domine d'autres problèmes infiniment voisins par voie directe, et recours à la fonction de Neumann de l'équation div (grad U) $=\varepsilon$U. Au voisinage d'un cas d'impossibilité, on trouve alors une solution avec comportement régulier pour ε infiniment petit, cela sur tout fermé inclus dans Ω. Mais *il n'y a pas convergence uniforme* sur la frontière $A\cup B$. Cet exemple a l'intérêt de ne pas produire de microphénomène, ses conditions étant ainsi, pour ce qui touche aux indications de l'intégrale paratingente, bien différentes de celles du n° 1 *bis*.

On dispose d'ailleurs d'un cas plus riche, parvenant aux mêmes conclusions, en reprenant le problème plan des densités d'énergie, rappelé dans ma note N, avec la formule générale ramenant aux quadratures la résolution des divers cas possibles, et en particulier, du *problème restreint*, dans le cas du cercle unité. Ladite formule permet alors d'établir directement pour R^2 le type d'incompatibilité justifié pour R^3 en recourant à l'énoncé de Kellogg, et de vérifier, par surcroît, la même propriété de convergence non uniforme quand on opère sur une W dont les valeurs tendent vers zéro le long d'un arc emprunté à $|z|=1$. Ce point étant correctement rétabli, on retrouve par recours au comportement limite de l'intégrale paratingente, même résultat que dans l'exemple tiré des sphères A, B concentriques.

III. — 5. Retour a des vues historico-critiques. — Il s'agit maintenant de tirer la leçon des exemples rencontrés dans la première section, pour montrer comment ils peuvent éclairer une *étude méthodique* du *progrès mathématique*, appuyée sur l'intention de maintenir une *certaine complémentarité* : idée qui s'est présentée déjà pour étudier des *problèmes en*

groupements continus au voisinage d'un *cas impossible* et pour trancher, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, la question :

Une telle proximité livre-t-elle ou non des microphénomènes ?

Dans le champ des exemples du n° 1 j'ai brièvement justifié ce fait que le partage peut s'obtenir ici moyennant recours à la notion d'intégrale paratingente.

Or, j'atteins de la sorte un guide, au moins partiel, en vue de l'étude méthodique proposée au début de ce paragraphe.

Ce guide conviendrait d'abord, dans l'actuel, à qui voudrait, après coup, unifier l'organisation par Leibniz, du calcul infinitésimal (*cf.* n° 1 *ter*) en requérant le « triangle caractéristique », et le chapitre d'analyse géométrique attentif aux divers types de microstructure d'un arc simple, construit en s'imposant tel processus infini, lequel pourrait notamment faire apparaitre cet arc comme ensemble limite d'une suite de lignes polygonales $(LP)_n$ dont chacune serait le résultat obtenu à partir d'un réduit, de type fini, du même processus. Cela suggère, partant d'une $f(x, y)$ fonction continue du point (x, y), un retour à l'équation différentielle $y' = f(x, y)$ et à l'approximation des courbes intégrales par la méthode Cauchy-Lipschitz; cela pourrait encore suggérer, partant d'une subdivision d'un carré Q en 9^n carrés Q_{ij}^n tous égaux (le nombre naturel n étant quelconque) en une étude faite sur les configurations limites pour divers ensembles de lignes polygonales, telle une suite $\{L_n\}$ où L_n emprunterait ses côtés à ceux des Q_{ij}^n, ces suites pouvant au besoin répondre à des problèmes algébriques P_n, faisant apparaître à titre limite un problème fonctionnel PF. Le cas retenu seul par Leibniz s'en tenait aux courbes à *microstructure rectiligne*, caractérisées par l'unicité de la paratingente en chaque point. Le processus limite envisagé par recours aux Q_{ij}^n permet d'y adjoindre des arcs simples décomposables en un nombre fini de sous-arcs, *semblables à l'arc total*, sous-arcs dont le diamètre peut devenir arbitrairement petit. D'où, entre maint thème sur les figures limites de $(LP)_n$, ce problème PF reniant les arcs usuels pour des microstructures moins banales : schisme qui eût pu favoriser les objectifs du champ réel. Mais, ne faut-il pas d'abord veiller aux *complémentarités*, soit aux confins de l'impossible et d'un licite ultime, soit au retour de l'intuitif à un déduit ?

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(¹) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3927.

(²) O. D. Kellogg, *Foundations of Potential Theory*, Springer, Berlin, 1929, p. 262.

(³) *Annali di Matematica*, Bologne, IV, 60, 1963, p. 61 et suiv.

(⁴) *Intégrale, longueur, aire* (*Ibid.*), *Thèse*, Paris, 1902.

(⁵) J. Favard, *Cours d'analyse de l'École Polytechnique*; Bases posées dès l'Introduction du tome I et applications variées dans les quatre tomes.

(⁶) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3336.

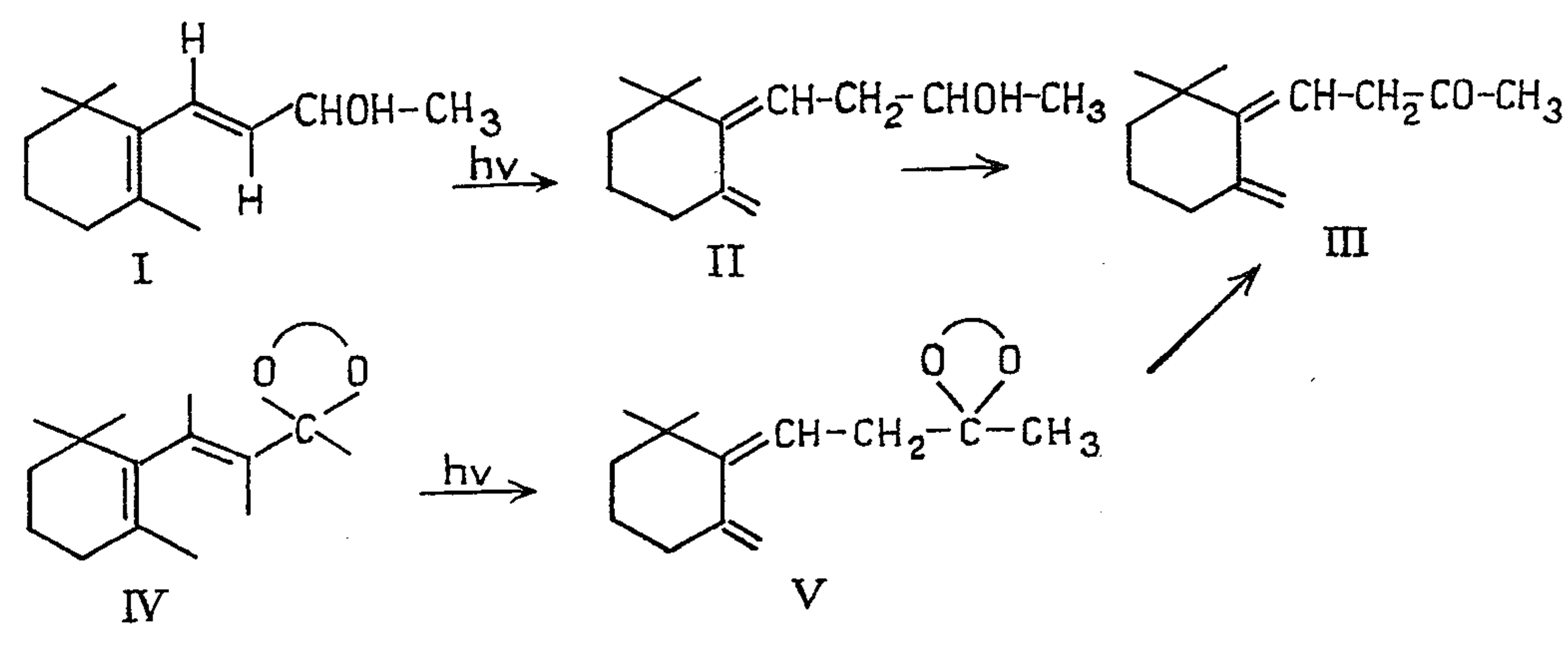
(⁷) G. Giraud, in *Le problème de la dérivée oblique en théorie du potentiel*, 2ᵉ partie, p. 48-54. *Act. S. et ind*; t. 219, Hermann, 1935.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation photochimique dans les séries de la β-ionone et de la déhydro-β-ionone.* Note (*) de M. **Max Mousseron**, Mme **Magdeleine Mousseron-Canet** et M. **Pierre Legendre.**

L'irradiation ultraviolette du β-ionol conduit à un alcool isomère à diène conjugué exocyclique. Un mécanisme est proposé pour rendre compte des transformations observées, dans la série de la β-ionone et de la déhydro-β-ionone.

Le β-ionol (I), préparé par réduction de la β-ionone par $LiAlH_4$ est irradié en solution hexanique ou alcoolique à 0,1 %. L'opération, suivie par infrarouge, montre la disparition progressive de la bande CH=CH trans (I), 960 cm^{-1} et l'apparition des bandes 3 080 et 895 cm^{-1}, caractéristiques des systèmes $(R_1R_2)\,C{=}CH_2$. L'absorption à 237 mμ disparaît, tandis qu'apparaît une nouvelle absorption à 219 mμ. L'irradiation est interrompue dès la disparition des bandes CH=CH trans et on isole un alcool, unique en chromatographie en phase vapeur, de structure (II).

L'oxydation chromique (1) (CrO_3 : pyridine) en cétone (III), identique à celle obtenue par irradiation de la β-ionone [(2), (3)] confirma la structure proposée :



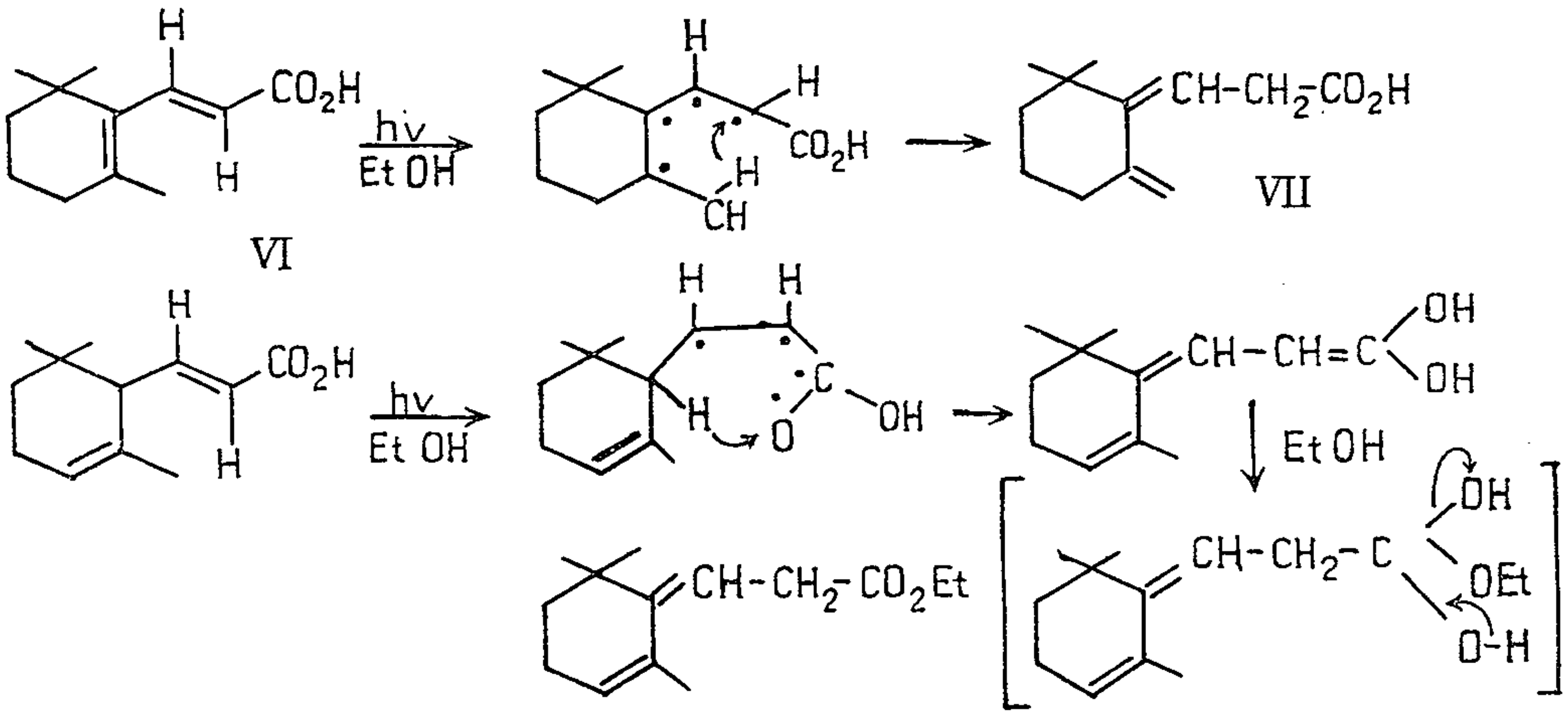
Les irradiations de (I) à 10, 35 et 68° conduisent à (II), par intervention d'un mécanisme photochimique et non thermique (4).

Le cétal cyclique (IV) se transforme en (V), qui régénère (III) par action de ClH.

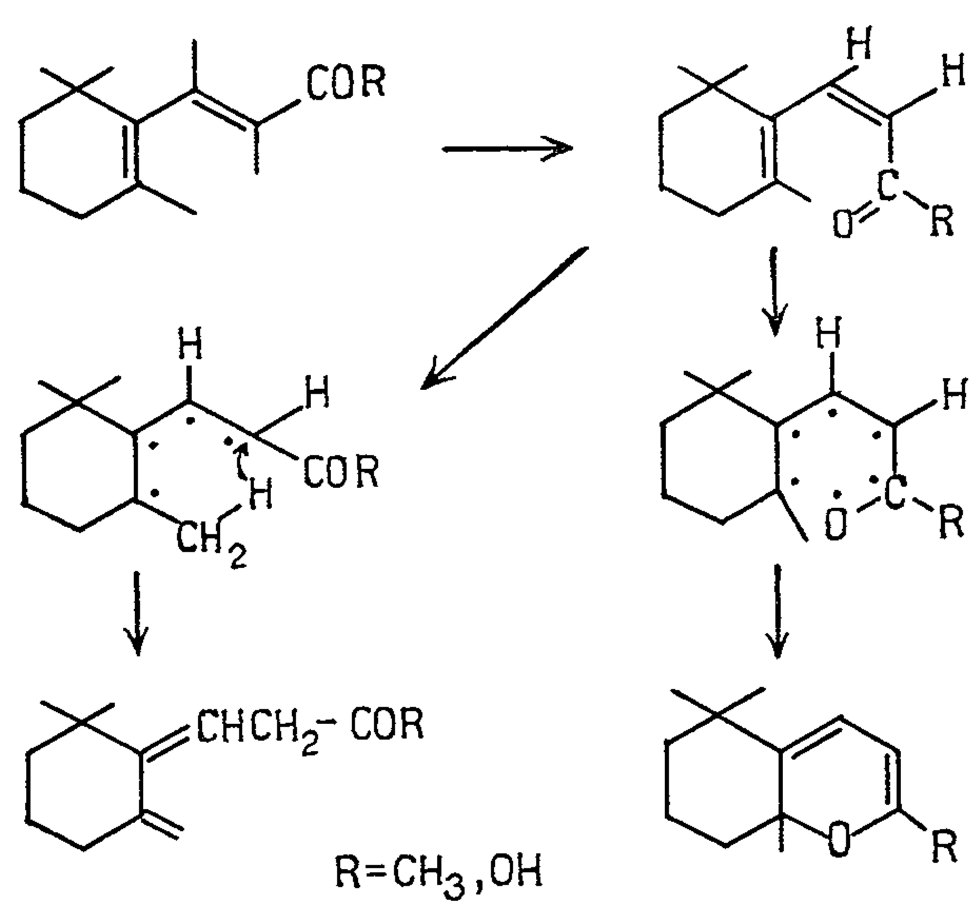
L'isomérisation trans → cis engendre un système semicyclique avec transfert d'un hydrogène du méthyle provoquant la formation d'un méthène à travers un état transitoire à six éléments.

L'extension de ce mécanisme à la série de la β-ionone permet d'expliquer l'isolement de l'acide (VII) au cours de l'irradiation de l'acide β-cyclocitrylidène acétique (VI) dans l'alcool (3) : l'estérification de (VII) n'est

pas observée dans la série de l'α-ionone [5], l'acide irradié dans l'alcool éthylique donne quantitativement l'ester correspondant.



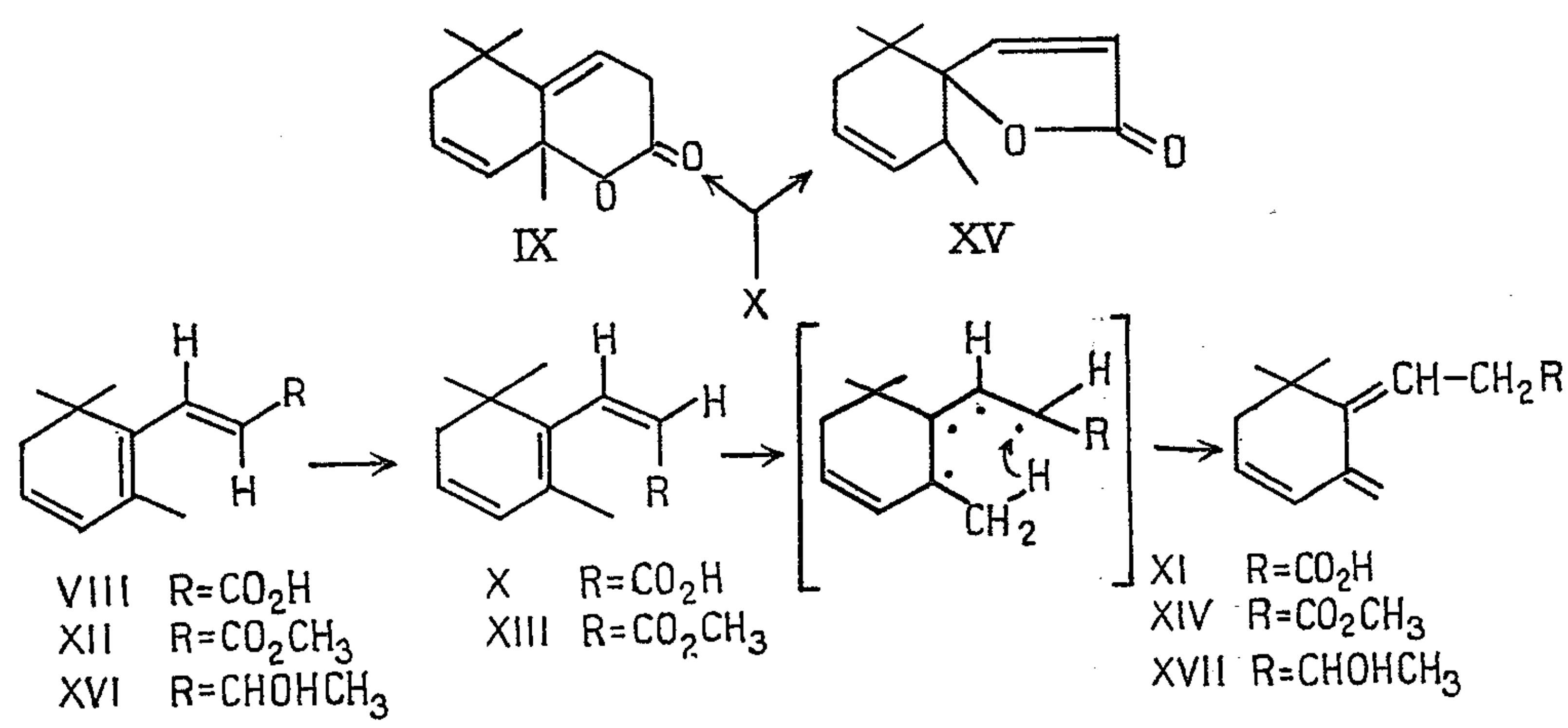
Dans la série de la β-ionone, deux possibilités d'évolution par des systèmes transitoires à six éléments conduisent à des cycles oxygénés (lactone, oxyde) ou à leurs isomères à diène conjugué exocyclique.



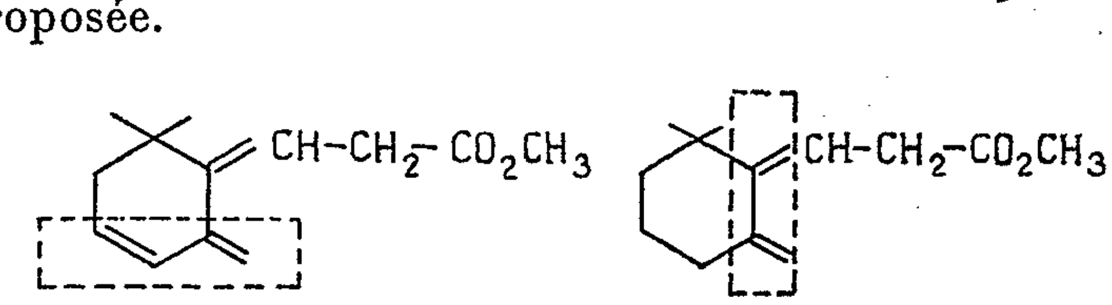
L'irradiation des composés de la série déhydro-β-ionone a été envisagée afin de rechercher l'influence d'une double liaison dans le cycle de la β-ionone.

L'acide déhydro-β-cyclocitrylidène acétique (VIII) isolé à partir de l'acide β-cyclocitrylidène acétique, comme la déhydro-β-ionone [6], a été soumis à l'irradiation dans l'hexane; les bandes de conjugaison à 1610-1630 cm^{-1}, et CH=CH trans à 980 cm^{-1} de (VIII) disparaissent au profit de la bande (R_1R_2) $C=CH_2$ à 895 cm^{-1}; la vibration C=O se déplace de 1695 et 1705 cm^{-1} avec apparition d'un crochet à 1740 cm^{-1}. L'absorption à 320 mμ disparaît tandis qu'on note des maximums

à 220, 235 et 270 mμ. L'irradiation est arrêtée au moment où l'absorption à 320 mμ est négligeable. La portion neutre est constituée par une lactone (IX) C=O à 1740 cm^{-1} possédant deux doubles liaisons dosées par microhydrogénation et n'absorbant pas en ultraviolet. La partie acide, 218, 235 et 270 mμ présente une vibration C=O à 1700 cm^{-1}. Après estérification par le diazométhane une chromatographie en phase vapeur indique la présence de deux composés, dont l'un constitue les 80 % du mélange, d'ailleurs obtenu par irradiation de l'ester déhydro-β-cyclocitrylidène acétique (XII). Une chromatographie sur alumine permet l'isolement de deux esters (XIII) et (XIV).



L'ester (XIV) présente les maximums à 220 mμ (diène conjugué exocyclique) et 235 mμ (diène conjugué endoexocyclique) compatibles avec la structure proposée.



λ max 235 mμ λ max 220 mμ

(XIV) possède les vibrations C=O saturé à 1745 cm^{-1}, C—O ester à 1160 cm^{-1}, (R_1R_2) $C{=}CH_2$ à 3100 et 895 cm^{-1}.

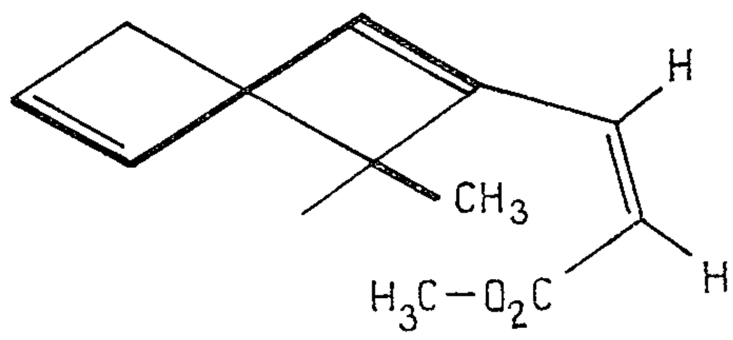
L'examen infrarouge de l'ester (XIII) révèle les bandes C=O, 1725 cm^{-1}, C=C, 1610 cm^{-1}; C—O ester, 1160 cm^{-1}. La différence

$$\Delta\nu\,[\nu_{C=O} - \nu_{C=C}] = 115 \text{ cm}^{-1}$$

est en accord avec les données de Braude [7] pour un système cis-*s*-cis.

Pour (XIII) les maximums d'absorption à 230 mμ (C=O conjugué cis) et 270 mμ (diène homoannulaire disubstitué) correspondent également à une structure cis-*s*-cis; l'examen des modèles montre, en effet, que la

chaîne latérale est disposée dans un plan différent de celui du cycle, diminuant l'effet de résonance.



La lactonisation de la portion acide de l'irradiation indique la présence des deux acides (X) et (XI); elle conduit à la δ-lactone (IX) et une γ-lactone (XV); cette dernière provient de la lactonisation de (X) et présente un maximum à 212 mμ disparaissant après réduction par $LiAlH_4$.

L'irradiation du déhydro-β-ionol [6] (XVI) dans l'hexane à 10° donne un alcool non allylique auquel les données spectrales infrarouges OH, 3 650 cm^{-1}, (R_1R_2) C=CH_2 à 3100 et 895 cm^{-1}, ultraviolet, 219 et 234 mμ font attribuer la structure (XVII).

Le mécanisme de la transformation photochimique des composés de la série déhydro-β-ionone s'interprète d'une façon analogue à celle de la transformation photochimique des composés de la série de la β-ionone.

Le transfert de H du méthyle s'effectue donc selon un système transitoire à six éléments auquel la double liaison introduite dans le cycle ne participe pas.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

[1] Sisler, Bush et Accountius, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3827; Poos, Arth, Beyler et Sarrett, *Ibid.*, 75, 1953, p. 427.

[2] Buchi et Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2318; De Mayo, Stothers et Yip, *Canad. J. Chem.*, 31, 1961, p. 2135.

[3] Mousseron-Canet, Mousseron, Legendre et Wylde, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 379.

[4] Autrey, Barton, Ganguli et Reush, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 3313.

[5] Mousseron-Canet, Mousseron et Legendre, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1509.

[6] Henbest, *J. Chem. Soc.* 1951, p. 1074.

[7] Braude et Timmon, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3770; Erskine et Waight, *Ibid.*, 1960, p. 3425.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.*)

GÉOLOGIE. — *Mise en évidence de quatre « âges apparents », dans les massifs granitiques et les séries cristallophylliennes des Pyrénées.* Note (*) de MM. **Marcel Roubault, Friedrich Leutwein** et **Jacques Sonet.**

Les premiers résultats des mesures isotopiques, par la méthode au Rb-Sr, sur 59 échantillons de micas, provenant des différents massifs cristallins et séries cristallophylliennes des Pyrénées françaises, mettent en relief l'existence de phénomènes ayant affecté ces formations postérieurement au Paléozoïque. Ils posent le problème de « l'immobilisme » pétrographique post-paléozoïque de celles-ci, opinion couramment admise par la majorité des auteurs actuels.

Dans le cadre des travaux en cours au Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques de Nancy sur les massifs cristallins et cristallophylliens des Pyrénées vient d'être réalisée une première série de mesures portant sur 59 échantillons. Ces mesures, dues à J. Sonet, ont été effectuées par la méthode du Rb-Sr et ont porté sur des biotites extraites de granites et de gneiss d'origines diverses tant du point de vue géographique et pétrographique que de celui de leur localisation dans les séries stratigraphiques.

L'échantillonnage a été conduit en se référant, dans toute la mesure du possible, aux travaux les plus récents; les prélèvements ont été effectués sur les affleurements types des séries définies ou des faciès bien individualisés dans les massifs cristallins. C'est ainsi, notamment, qu'ont été utilisés les travaux de G. Guitard sur les Pyrénées orientales, tant pour la zone axiale que pour le massif nord-pyrénéen de l'Agly, de M. Clin, E. Raguin, L. U. de Sitter, H. J. Zwart pour les Pyrénées centrales; plus à l'Ouest ce sont surtout les cartes géologiques et leurs légendes dues, en particulier, à L. Bertrand, M. Dalloni et O. Mengel qui ont servi de documents de base.

Mode opératoire. — Les biotites ont été obtenues par les procédés habituels de lévigation en milieux aqueux, à partir d'échantillons d'un poids de l'ordre de 15 kg, choisis comme représentatifs des formations étudiées. La pureté de l'extraction a été vérifiée en fin d'opération à la loupe binoculaire. Ces minéraux, après attaque chimique et séparation des éléments Rb et Sr par des procédés désormais classiques (extraction du rubidium par précipitation du perchlorate de rubidium, extraction du strontium par l'utilisation de colonnes échangeuses d'ions) ont été « datés » par le dosage au spectromètre de masse MS 2 du rubidium total et de l'isotope 87 radiogénique du strontium. Les analyses chimiques, répétées en plusieurs exemplaires, ont porté chaque fois sur 1 g de minéral.

L'étude de la dispersion des résultats a conduit à faire, pour chaque analyse, plusieurs mesures spectrométriques sur des fractionnements de

solutions de strontium et de rubidium. Ces conditions opératoires permettent de donner des valeurs à 10 % près dans les cas les plus défavorables.

Le problème très important des recoupements entre méthodes utilisant des séries radioactives différentes a, d'autre part, été abordé. Quelques mesures de contrôle au potassium-argon ont été faites. La concordance obtenue sur deux biotites, datées à 120 M. A. (millions d'années) par la méthode au Rb-Sr et respectivement à 100 et 140 M. A. par la méthode au K-A doit être notée. D'autres mesures actuellement en cours permettront de savoir si cette concordance s'étend à tous les stades de l'échelle chronologique mise en évidence dans les Pyrénées.

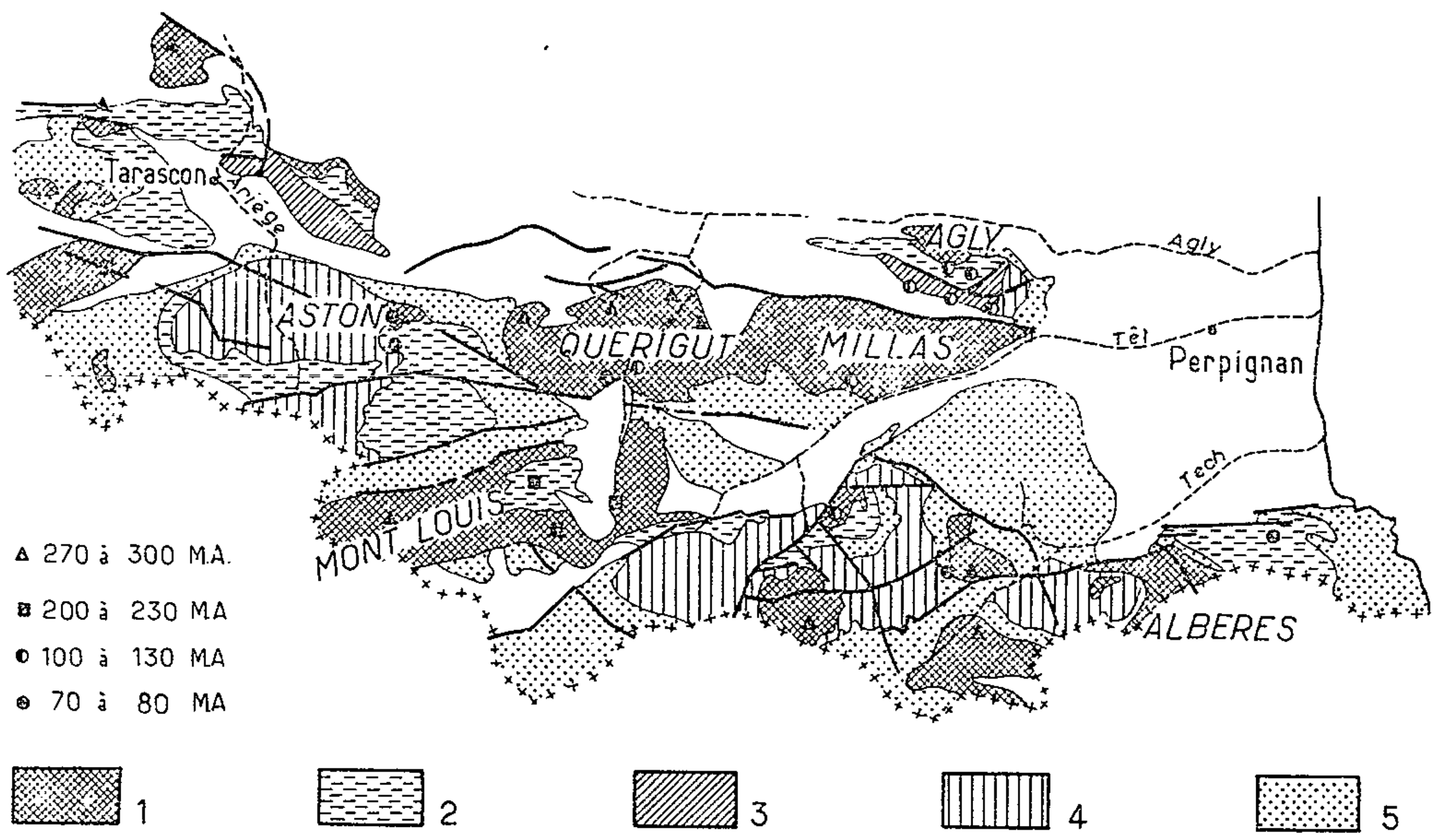


Fig. 1. — Répartition des « âges biotite » dans les Pyrénées orientales.
Unités géologiques (d'après A. Autran, G. Guitard, E. Raguin, 1963).
1, granites; 2, migmatites; 3, gneiss catazonaux;
4, gneiss mésozonaux; 5, zones de métamorphisme progressif.

Interprétation des mesures. — Les valeurs ainsi obtenues étant considérées comme valables, un premier fait se dégage de l'examen des âges mesurés après report de ceux-ci sur l'échelle stratigraphique de Kulp : l'existence des quatre groupes suivants :

Groupe I : Groupe « Paléozoïque supérieur » (Westphalien-Stéphanien) rassemblant les âges oscillant entre 270 et 300 M. A.

Groupe II : Groupe « Paléozoïque terminal-début Mésozoïque » où les âges oscillent entre 200 et 230 M. A.

Groupe III : Groupe « Mésozoïque supérieur » (Aptien-Cénomanien) où les âges oscillent entre 100 et 130 M. A.

Groupe IV : Groupe « Mésozoïque terminal-début Cénozoïque » rassemblant les âges compris entre 70 et 80 M. A.

D'un point de vue très général, et compte tenu du fait que les roches desquelles ont été extraites les biotites sont unanimement considérées

comme des roches d'âge hercynien ou anté-hercynien, un premier point intéressant est de savoir comment les âges mesurés se situent par rapport aux grandes phases orogéniques. Il est possible de rattacher les âges apparents du groupe I aux phases asturiennes et antépermiennes considérées globalement, sans pouvoir faire jusqu'à ce jour de distinction plus précise. Parallèlement il apparaît possible d'associer les âges du groupe II à ceux des phases palatine et saalienne dont les manifestations sont connues en Europe centrale et pressenties ou démontrées dans les Alpes, le Massif Central, la Montagne Noire et les Vosges. Par contre, les âges des groupes III et IV correspondent indubitablement à des phénomènes post-paléozoïques et c'est sans doute là le fait de beaucoup le plus important

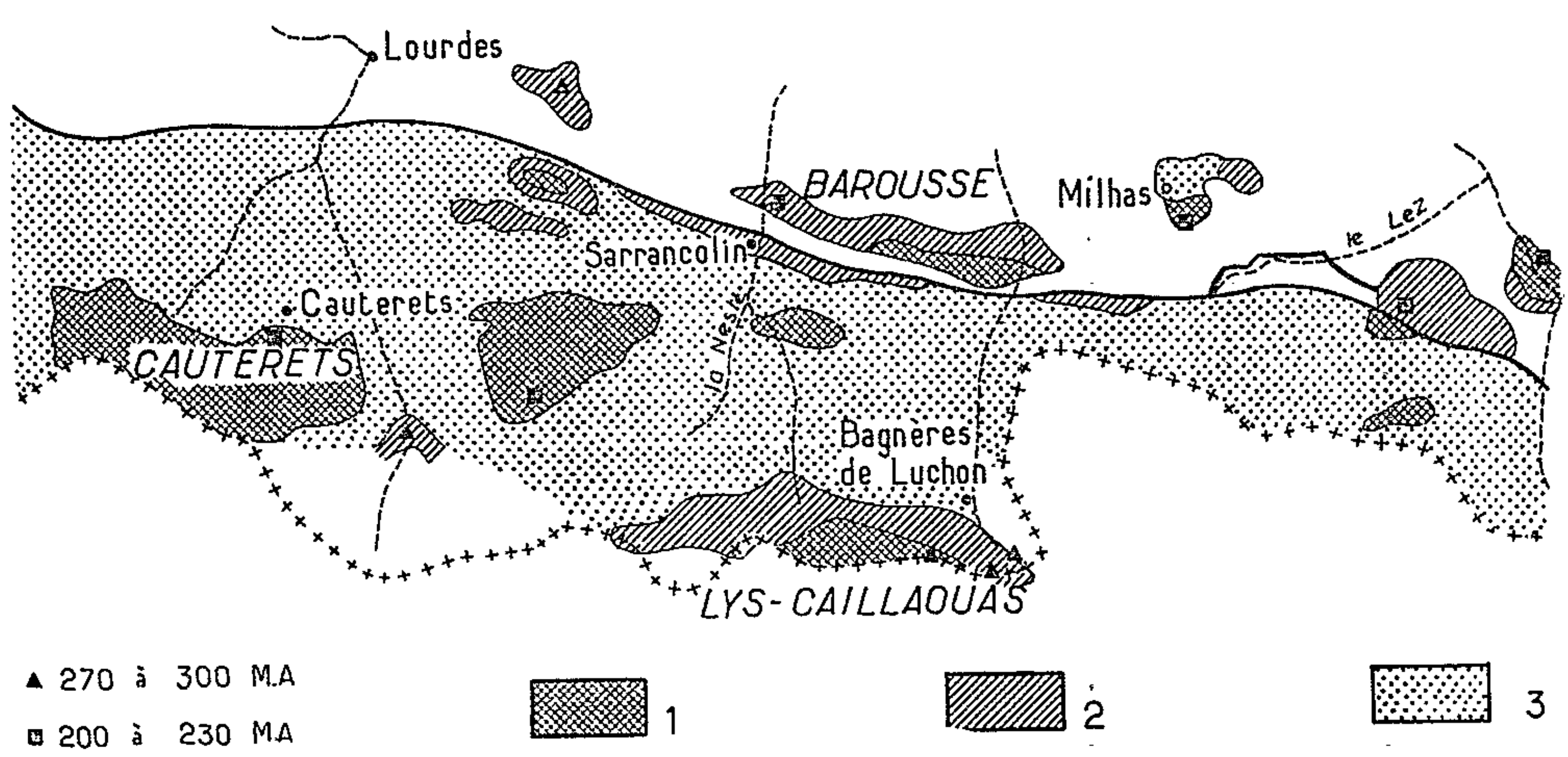


Fig. 2. — Répartition des « âges biotite » dans les Pyrénées centrales.
Unités géologiques (d'après M. Castéras).
1, granites; 2, gneiss; 3, séries paléozoïques.

que l'on peut déduire des mesures effectuées, car il ouvre à nouveau une discussion que beaucoup d'auteurs croyaient définitivement close quant à l'âge des massifs granitiques pyrénéens, en particulier ceux des Pyrénées orientales.

Dans cet esprit, il était donc important de savoir comment se présente dans l'espace la répartition des résultats; les figures 1 et 2 rendent compte de cette répartition par rapport aux grandes unités structurales de la chaîne. La distribution géographique ainsi obtenue montre que, dans l'ensemble, les formations des Pyrénées centrales présentent une plus grande homogénéité que celles des Pyrénées orientales. Les âges déterminés pour les premières appartiennent exclusivement aux groupes I et II, tandis que pour les secondes, ils appartiennent aux quatre groupes et leur distribution géographique semble, en première analyse, très complexe.

D'autre part, la nature pétrographique des formations, la stratigraphie adoptée par les auteurs cités, ne transparaissent pas dans les résultats. Les roches dites « de granitisation », migmatites et granites, ne se

distinguent pas, du point de vue des âges, des métamorphites environnantes. C'est, en particulier, le cas des formations du massif de l'Agly, où quels que soient le faciès pétrographique et le niveau stratigraphique, selon la littérature récente, les âges appartiennent tous au groupe « Mésozoïque supérieur ». Enfin, certains grands massifs, notamment dans les Pyrénées orientales (Quérigut, Mont-Louis, Albères), semblent montrer des âges plus jeunes sur leur bordure qu'au centre. Seul le massif de l'Agly, déjà cité, apparaît homogène, les mesures conduisant sensiblement aux mêmes résultats tant pour le centre que pour les bordures.

Il est sans doute prématuré de vouloir aujourd'hui pousser plus avant l'énoncé de conclusions déduites de ce premier groupe de mesures. Sans doute y a-t-il évolution de massifs cristallins postérieurement à leur « mise en place », cette expression étant considérée dans son acception classique, au demeurant assez vague. Peut-être y a-t-il une relation entre la présence des roches les plus jeunes et la localisation de certaines zones de fracture. Il est hors de doute, en effet, que le massif de l'Agly est proche de la grande fracture nord-pyrénéenne décrite par M. Castéras en 1933 (1) et qui, dans les Pyrénées orientales, limite vers le Nord la zone primaire axiale.

Sans vouloir prendre prématurément position, peut-être n'est-il pas inopportun de rappeler ce que L. Bertrand écrivait à propos du granite de Quérigut dont l'âge apparent déduit des premières mesures faites semble être hercynien dans sa partie nord et secondaire sur sa bordure sud : ce granite est « certainement post-tectonique, ce qui le date au moins de l'extrême fin du Primaire sinon même d'un âge plus tardif (peut-être en relation avec l'important métamorphisme qui a affecté les couches secondaires) » (2). Le fait, qu'à une date récente, plusieurs auteurs aient encore pris catégoriquement position contre l'existence de toute manifestation granitique post-hercynienne dans les Pyrénées, montre tout l'intérêt qui s'attache aux études géochronologiques en cours.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) M. Castéras, *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, 37, n° 189.

(2) L. Bertrand, *Histoire géologique du sol français*, II, p. 211.

(Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques, C. N. R. S., Nancy.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Calculs propositionnels pour les systèmes formels inconsistants.* Note (*) de M. **Newton C. A. da Costa**, présentée par M. René Garnier.

Il s'agit de la construction de calculs propositionnels qui peuvent servir de base pour les systèmes formels inconsistants.

1. Cette Note est consacrée à la construction de calculs propositionnels qui peuvent servir de base pour les systèmes formels inconsistants. Ces calculs doivent contenir les thèses et les règles de déduction les plus importantes du calcul propositionnel classique, en satisfaisant, encore, aux conditions suivantes : I. Dans ces calculs ne doit pas être valable, en général, le principe de contradiction; II. De deux propositions contradictoires il ne doit pas être possible, en général, de déduire une proposition quelconque; III. L'extension de ces calculs en calculs quantificationnels doit être immédiate.

2. Nous décrirons, d'abord, un calcul ici nommé $\mathcal{C}_1$, vérifiant les conditions précédentes et défini par les postulats ci-dessous ([1]), où A^0 est l'abréviation de $\neg(A \mathbin{\&} \neg A)$:

(1) $$A \supset (B \supset A),$$

(2) $$(A \supset B) \supset ((A \supset (B \supset C)) \supset (A \supset C)),$$

(3) $$\frac{A \quad A \supset B}{B},$$

(4) $$A \mathbin{\&} B \supset A,$$

(5) $$A \mathbin{\&} B \supset B,$$

(6) $$A \supset (B \supset A \mathbin{\&} B),$$

(7) $$A \supset A \vee B,$$

(8) $$B \supset A \vee B,$$

(9) $$(A \supset C) \supset ((B \supset C) \supset (A \vee B \supset C)),$$

(10) $$A \vee \neg A,$$

(11) $$\neg\neg A \supset A,$$

(12) $$B^0 \supset ((A \supset B) \supset ((A \supset \neg B) \supset \neg A)).$$

(13) $$A^0 \mathbin{\&} B^0 \supset (A \mathbin{\&} B)^0,$$

(14) $$A^0 \mathbin{\&} B^0 \supset (A \vee B)^0,$$

(15) $$A^0 \mathbin{\&} B^0 \supset (A \supset B)^0,$$

(16) $$A^0 \supset (\neg A)^0.$$

On a, alors :

THÉORÈME 1. — *En $\mathcal{C}_1$ sont valables toutes les règles de déduction relatives au calcul propositionnel du théorème 2 du livre de Kleene déjà mentionné, sauf la règle de réduction à l'absurde qui, en $\mathcal{C}_1$, aura l'énoncé suivant :*

$$\textit{si}\quad \Gamma \vdash B^0,\quad \Gamma, A \vdash B \quad \textit{et} \quad \Gamma, A \vdash \neg B, \quad \textit{alors} \quad \Gamma \vdash \neg A.$$

THÉORÈME 2. — *En $\mathcal{C}_1$ ne sont pas valables, parmi d'autres, les schémas suivants :*

$$\neg A \supset (A \supset B), \quad \neg A \supset (A \supset \neg B), \quad A \supset (\neg A \supset B),$$
$$A \supset (\neg A \supset \neg B), \quad A \,\&\, \neg A \supset B, \quad A \,\&\, \neg A \supset \neg B,$$
$$(A \supset B) \supset ((A \supset \neg B) \supset \neg A), \quad A \supset \neg \neg A, \quad (A \sim \neg A) \supset B,$$
$$(A \sim \neg A) \supset \neg B), \quad \neg (A \,\&\, \neg A), \quad (A \vee B) \,\&\, \neg A \supset B,$$
$$A \vee B \supset (\neg A \supset B), \quad (A \supset B) \supset (\neg B \supset \neg A).$$

Démonstration. — Il suffit d'appliquer les matrices ci-dessous, où 1 et 2 sont les valeurs désignées :

A & B : A\B	1	2	3
1	1	1	3
2	1	1	3
3	3	3	3

A ∨ B : A\B	1	2	3
1	1	1	1
2	1	1	1
3	1	1	3

A ⊃ B : A\B	1	2	3
1	1	1	3
2	1	1	3
3	1	1	1

A	¬A
1	3
2	1
3	1

THÉORÈME 3. — *En $\mathcal{C}_1$ sont valables toutes les thèses de la logique positive et, en rajoutant à $\mathcal{C}_1$ le principe de contradiction, on obtient la logique propositionnelle classique. En $\mathcal{C}_1$ on a aussi*

$$B^0,\ A \supset B \vdash \neg B \supset \neg A, \qquad B^0,\ A \supset \neg B \vdash B \supset \neg A,$$
$$B^0,\ \neg A \supset B \vdash \neg B \supset A, \qquad B^0,\ \neg A \supset \neg B \vdash B \supset A,$$
$$(A \supset \neg A) \supset \neg A.$$

THÉORÈME 4. — *Si $A_1, A_2, \ldots, A_n$ sont les composantes premières des formules Γ, A, alors la condition nécessaire et suffisante pour que $\Gamma \vdash A$ dans le calcul propositionnel classique est que $\Gamma,\ A_1^0 \,\&\, A_2^0 \,\&\ldots\&\, A_n^0 \vdash A$ dans $\mathcal{C}_1$.*

3. Un système formel $\mathcal{S}$ est trivial si, pour n'importe quelle formule A de $\mathcal{S}$, on a $\vdash A$. Un système $\mathcal{S}$ (non trivial) est dit finiment trivialisable s'il y a une formule (et non pas un schéma) qui, en le rajoutant à $\mathcal{S}$, le fait devenir trivial.

THÉORÈME 5. — *La logique intuitionniste implicative et la logique propositionnelle positive ne sont pas finiment trivialisables.*

4. Le calcul $\mathcal{C}_1$ n'est pas l'unique qui satisfait aux conditions I, II et III, mentionnées ci-dessus. En dehors d'autres solutions possibles ([2]), nous indiquons une hiérarchie de calculs $\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2, \ldots, \mathcal{C}_n, \ldots, \mathcal{C}_\omega$, avec des propriétés semblables à celles de $\mathcal{C}_1$. Pour définir $\mathcal{C}_n$, $1 < n < \omega$, on écrit A^n, $0 < n < \omega$, au lieu de $A^{\circ\circ\ldots\circ}$, où le symbole $^\circ$ apparaît n fois, et l'on dénote $A^1 \& A^2 \& \ldots \& A^n$ par $A^{(n)}$. D'après cela, les postulats de $\mathcal{C}_n$, $1 < n < \omega$, sont les mêmes que $\mathcal{C}_1$, exception faite des postulats (12)-(16), qui sont remplacés par les suivants :

(12') $\quad B^{(n)} \supset ((A \supset B) \supset ((A \supset \neg B) \supset \neg A))$,

(13') $\quad A^{(n)} \& B^{(n)} \supset (A \& B)^{(n)}$,

(14') $\quad A^{(n)} \& B^{(n)} \supset (A \vee B)^{(n)}$,

(15') $\quad A^{(n)} \& B^{(n)} \supset A(A \supset B)^{(n)}$,

(16') $\quad A^{(n)} \supset (\neg A)^{(n)}$.

Les postulats de $\mathcal{C}_\omega$ sont les mêmes que $\mathcal{C}_1$, exception faite des schémas (12)-(16), qui sont supprimés.

THÉORÈME 6. — *Si $\mathcal{C}_0$ dénote le calcul propositionnel classique, tous les calculs $\mathcal{C}_n$, $0 \leq n < \omega$, sont finiment trivialisables. Le calcul $\mathcal{C}_\omega$ n'est pas finiment trivialisable.*

THÉORÈME 7. — *Chacun des calculs de la hiérarchie $\mathcal{C}_0, \mathcal{C}_1, \ldots, \mathcal{C}_n, \ldots, \mathcal{C}_\omega$ est strictement plus fort que ceux qui le suivent. Les calculs précédents, exception faite du premier, ne sont pas décidables par des matrices finies* ([3]).

Il est évident, dans un certain sens qu'il n'est pas difficile de préciser, que si, au lieu d'utiliser le calcul $\mathcal{C}_{n+1}$, on fonde un système formel sur $\mathcal{C}_n$, il y aura moins de sûreté pour que ce calcul soit non trivial. Dans la hiérarchie mentionnée, le maximum de sûreté contre la trivialité est obtenu en utilisant $\mathcal{C}_\omega$. Toutefois, en suivant la hiérarchie on obtient des calculs chaque fois plus faibles.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) Les notations, définitions et conventions sont du livre *Introduction to metamathematics*, 1952, de S. C. Kleene.

(2) Sur le sujet de cette Note *voir* : S. JASKOWSKI, *Rachunek zdań dla systemów dedukcyjnych sprzecznych* (*Un calcul des propositions pour les systèmes déductifs contradictoires*) *Studia Societatis Scienciarum Torunensis*, Section A, vol. 1, n° 2, 1948, p. 57-77.

(3) Mlle Ayda I. Arruda a donné la démonstration de ce théorème.

(*Instituto de Matematica da Universidade do Parana, Brésil.*)

THÉORIE ANALYTIQUE DES NOMBRES. — *Séries de Taylor à coefficients rationnels.* Note (*) de Mme **Françoise Bertrandias**, présentée par M. Jean Leray.

Dans cette Note, Q désigne le corps des rationnels, Q_p le corps des nombres p-adiques, K_p une extension algébrique finie de Q_p et $|x|_p$ la valeur absolue p-adique de K_p telle que $|p|_p = 1/p$.

1. Soit $f(z)$ la fonction analytique de la variable complexe z représentée au voisinage de l'infini par la série de Taylor

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} u_n z^{-n-1}.$$

On supposera que $f(z)$ est holomorphe et uniforme dans le complémentaire d'un compact K_f du plan complexe de diamètre transfini τ_f, et que $f(z)$ est méromorphe avec un nombre fini de pôles dans le domaine $|z| > \rho_f$.

Lorsque les coefficients u_n sont entiers rationnels, on sait [(4), (1)] que si $\tau_f < 1$ (et donc en particulier si $\rho_f < 1$), $f(z)$ est rationnelle. Dans le cas $u_n \in Q$, on peut généraliser ces résultats aux fonctions f vérifiant la condition suivante :

Condition (F). — *Il existe une constante positive* A *telle que pour tout nombre premier p et pour tout entier $n > n_0$, on ait :*

$$|u_n|_p \leqq An.$$

On obtient les résultats suivants :

Théorème 1.1. — *Si $f(z)$ vérifie la condition* (F) *et si* $\rho_f < \exp(-A)$, *$f(z)$ est rationnelle.*

Théorème 1.2. — *Si $f(z)$ vérifie la condition* (F) *et si* $\tau_f < \exp[-(3/2)A]$ *$f(z)$ est rationnelle.*

Corollaire. — *Si $|u_n|_p = o(n)$ pour tout nombre premier p, et si $\tau_f < 1$, $f(z)$ est rationnelle.*

Ces résultats peuvent se généraliser, au sens de (5), au cas où les coefficients u_n appartiennent à une extension algébrique finie de Q.

2. *Dans ce paragraphe, on suppose que $f(z)$ est une fraction rationnelle*

$$f(z) = \frac{P(z)}{Q(z)} = \frac{p_0 z^{r-1} + \ldots + p_{r-1}}{q_0 z^r + q_1 z^{r-1} + \ldots + q_r},$$

où p_i, q_i sont des entiers rationnels, $q_0 \geqq 1$, et où les polynomes P (z) et Q (z) sont supposés primitifs et premiers entre eux.

On se propose d'étudier les coefficients de Taylor u_n de $f(z)$.

Soient $\theta_1, \ldots, \theta_s$ les s racines distinctes du polynome $Q(z)$. On a

$$u_n = \sum_{i=1}^{s} P_i(n)\,\theta_i^n \qquad [P_i(n) \text{ polynome en } n].$$

On notera $|\theta|_p = \sup_{i=1,2,\ldots,s} |\theta_i|_p$.

On désignera

$$f_p(z) = \sum_{n=0}^{\infty} v_{p,n}\, z^{-n-1} \qquad \text{et} \qquad g_p(z) = \sum_{n=0}^{\infty} w_{p,n}\, z^{-n-1}$$

les fractions rationnelles de $K_p(z)$ définies de manière unique par la relation

$$f(z) = f_p)z) + g_p(z)$$

où les pôles de $f_p(z)$ sont les θ_i de valeur absolue $|\theta|_p$, et où les pôles de $g_p(z)$ sont les θ_i de valeur absolue $|\theta_i|_p < |\theta|_p$.

On démontre les lemmes suivants :

LEMME 1. — *Pour tout indice k tel que $v_{p,k} \neq 0$, il existe un entier positif* $M(p, k)$ *tel que pour tout entier n de la progression arithmétique :*

$$n = k + M(p, k)\,n',$$

à partir d'un certain rang $[n > n_0(p, k)]$ on ait

$$|u_n|_p = |v_{p,k}|_p\, |\theta|_p^{n-k}.$$

LEMME 2. — *Soit $\mathfrak{N}(f)$ l'ensemble des entiers positifs n tels que $u_n = 0$. Les deux ensembles $\mathfrak{N}(f)$ et $\mathfrak{N}(f_p)$ sont identiques, à un nombre fini d'éléments près.*

Ces deux lemmes se démontrent en utilisant les méthodes de K. Mahler [3].

Lorsque $q_0 > 1$, les u_n sont rationnels non entiers. Posons

$$u_n = \frac{a_n}{b_n} \qquad [a_n,\ b_n \text{ entiers},\ b_n \geqq 1,\ (a_n, b_n) = 1];$$

on a

$$b_n = \prod_{p \mid q_0} |u_n|_p.$$

Il en résulte immédiatement

$$\overline{\lim_{n\,\infty}}\, b_n^{\frac{1}{n}} \geqq |\theta|_p > 1 \quad (\text{pour } p \mid q_0).$$

De manière plus précise les lemmes précédents permettent de démontrer :

THÉORÈME 2.1. — *A tout indice k tel que $u_k \neq 0$, correspond un entier positif $\mathfrak{M}(k)$ et un nombre algébrique* $H(k)$ *tels que, pour tout entier n de la progression arithmétique*

$$n = k + \mathfrak{M}(k)\,n',$$

on ait, à partir d'un certain rang $[n > N_0(k)]$,

$$b_n = H(k)\,q^n,$$

où q est l'entier algébrique défini par

$$q = \prod_{p \mid q_0} |\theta|_p,$$

et où H(*k*) *vérifie l'inégalité :*

$$0 < \mathrm{H}(k) \leqq \mathrm{H}.$$

COROLLAIRE :

$$\overline{\lim_{n\,\infty}}\, b_n^{\frac{1}{n}} = q.$$

Ces résultats se généralisent au cas où les coefficients des polynomes P (*z*) et Q (*z*) appartiennent à une extension finie de Q.

3. Les résultats du paragraphe 1 (corollaire du théorème 1.2) et du paragraphe 2 $\left(\overline{\lim}\, b_n^{1/n} > 1 \text{ si } q_0 > 1\right)$ permettent de construire des séries à coefficients rationnels représentant *une fonction f* (*z*), *non prolongeable à l'intérieur du cercle unité*, d'après une idée due à C. Lech ([2]).

On obtient, par exemple, le résultat suivant :

THÉORÈME 3.1. — *Soit*

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{v_n} z^{-n-1},$$

où v_n est un entier non nul tel que

$$\overline{\lim}\, |v_n| = +\infty \qquad et \qquad |v_n|_p^{-1} = o(n)$$

pour tout premier p. f (*z*) *a pour rayon de convergence* 1 *et n'est pas prolongeable à l'intérieur du cercle unité.*

(*) Séance du 4 décembre 1963.

([1]) É. BOREL, *Bull. Sc. Math.*, (2), 18, 1894, p. 22-25.
([2]) C. LECH, *Ark. för Mat.*, 1, 1951, p. 341-346.
([3]) K. MAHLER, *Koninkl. Akad. Wetensch Amsterdam*, Proc. Sect. Sc., 38, 1935, p. 50-60.
([4]) G. PÓLYA, *Math. Ann.*, 99, 1928, p. 687-706.
([5]) G. PÓLYA, *Abh. Math. Sem. Hamburg*, 8, 1931, p. 401-402.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Interpolation dans les espaces vectoriels topologiques localement convexes.* Note (*) de Mme **Nimet Deutsch**, présentée par M. Jean Leray.

Si X_1 et X_2 sont deux espaces vectoriels topologiques localement convexes, plongés continûment dans un espace vectoriel topologique séparé, à tout sous-espace vectoriel de $X_1 + X_2$, on associe une méthode d'interpolation des opérateurs linéaires dans des espaces vectoriels topologiques localement convexes.

1. On appellera *couple d'interpolation* un couple de deux espaces vectoriels topologiques localement convexes (E_1, E_2), et de deux injections continues j_1 et j_2, respectivement de E_1 et E_2 dans un espace vectoriel topologique séparé $\mathcal{E}$.

On désignera par $E_1 \cap E_2$, le noyau de l'application $(j_1 - j_2)$ de $E_1 \times E_2$ dans $\mathcal{E}$, muni de la topologie induite par la topologie produit de $E_1 \times E_2$, et par $E_1 + E_2$, l'espace image de $E_1 \times E_2$ par l'application $j_1 + j_2$ de $E_1 \times E_2$ dans $\mathcal{E}$, muni de la topologie quotient de $E_1 \times E_2$.

Si E et F sont deux espaces vectoriels topologiques, $\mathfrak{S}$ un ensemble de parties bornées de E, $\mathcal{L}_{\mathfrak{S}}(E, F)$ désignera l'espace des applications linéaires continues de E dans F muni de la topologie de la convergence uniforme sur les ensembles de $\mathfrak{S}$; $\mathfrak{S} = c$ désignant les parties convexes équilibrées compactes de E, $\mathfrak{S} = b$ les parties bornées de E, $\mathfrak{S} = s$ les points de E; γ désignera indifféremment c, b ou s. Si E est le dual fort d'un espace vectoriel topologique G (noté G′) $\mathfrak{S} = \varepsilon$ désignera l'ensemble des parties équicontinues de G′.

Étant donnés deux couples d'interpolation (E_1, E_2) et (G_1, G_2) nous définirons par $\mathcal{M}_\gamma(E_1, E_2; G_1, G_2)$ l'espace des couples (u_1, u_2) d'applications linéaires continues de E_i dans G_i $(i = 1, 2)$, telles que :

$$u_i \in \mathcal{L}(E_i, G_i) \qquad (i = 1, 2),$$
$$u_1(x) = u_2(x) \qquad \text{pour tout} \quad x \in E_1 \cap E_2.$$

Nous munirons cet espace de la topologie limite projective des deux espaces $\mathcal{L}_\gamma(E_1, G_1)$ et $\mathcal{L}_\gamma(E_2, G_2)$.

On définit par $\mathcal{M}_\varepsilon(E_1, E_2; G_1, G_2)$ l'espace $\mathcal{M}_\gamma((E_1)'_c, (E_2)'_c; G_1, G_2)$ muni de la topologie limite projective des deux espaces $\mathcal{L}_\varepsilon((E_1)'_c, G_1)$ et $\mathcal{L}_\varepsilon((E_2)'_c, G_2)$.

On désignera par $\mathcal{C}$ la *catégorie des couples d'interpolation* dont les morphismes sont définis par :

$$\mathrm{Hom}((E_1, E_2), F_1, F_2)) = \bigcap_{i=1,2} \mathcal{L}(E_i, F_i),$$

et $\mathcal{G}$ la catégorie des espaces vectoriels topologiques localement convexes.

Un foncteur d'interpolation désignera un foncteur covariant de la catégorie $\mathcal{C}$ dans la catégorie $\mathcal{G}$, plus fin que le foncteur $(E_1, E_2) \leadsto E_1 + E_2$, et moins fin que le foncteur $(E_1, E_2) \leadsto E_1 \cap E_2$.

2. Fixons un couple d'interpolation (Y_1, Y_2) et un couple d'interpolation (X_1, X_2), X_1 et X_2 étant supposés tonnelés.

Soit a un vecteur de $X'_1 + X'_2$ (resp. $Y_1 + Y_2$). Notons que pour tout couple d'interpolation (E_1, E_2) et tout $u \in \mathcal{M}_\varepsilon(X_1, X_2; E_1, E_2)$ [resp. $\mathcal{M}_\gamma(Y_1, Y_2; E_1, E_2)$], u se prolonge en un élément de $\mathcal{L}((X_1)'_c + (X_2)'_c, E_1 + E_2)$ [resp. $\mathcal{L}(Y_1 + Y_2, E_1 + E_2)$]. On peut alors définir $u(a)$, et l'on désignera par $M_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2)$ [resp. $M_\gamma(a; Y_1, Y_2; E_1, E_2)$] *l'espace vectoriel parcouru par* $u(a)$ *quand* u *parcourt* $\mathcal{M}_\varepsilon(a; X_1, X_2 \ldots; E_1, E_2)$ [resp. $\mathcal{M}_\gamma(a; Y_1, Y_2; E_1, E_2)$], *muni de la topologie quotient de* $\mathcal{M}_\varepsilon(X_1, X_2; E_1, E_2)$ [resp. $\mathcal{M}_\gamma(Y_1, Y_2; E_1, E_2)$].

PROPOSITION 1 :

$$(E_1, E_2) \leadsto M_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2) \quad et \quad (E_1, E_2) \leadsto M_\gamma(a; Y_1, Y_2; E_1, E_2)$$

définissent des foncteurs d'interpolation.

3. On voit alors que $M_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2)$ est séparé si les espaces X_1, X_2, E_1 et E_2 sont séparés, du type $\mathcal{F}$-nucléaire ([1]) (resp. $\mathcal{DF}$-nucléaire) si les espaces X_1, X_2, E_1 et E_2 le sont.

Si X_1, X_2, E_1 et E_2 sont des espaces de Banach, alors $M_b(X_1, X_2; E_1, E_2)$ est un espace de Banach pour la norme

$$\| x \|_{M_b} = \inf_{u(a)=x} \{ \sup [\, \| u \|_{\mathcal{L}_b(E_1, G_1)}; \| u \|_{\mathcal{L}_b(E_2, G_2)}] \}.$$

Si les espaces X_1 et X_2 sont du type $\mathcal{S}$ ([1]) quasi-complets séparés et tonnelés alors $M_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2) = M_b(a; X'_1, X'_2; E_1, E_2)$.

PROPOSITION 2. — 1° *Si*

$$a \in M_\varepsilon(b; X_1, X_2; (X_1)'_c, (X_2)'_c) \quad [\mathit{resp.}\ M_\gamma(b; Y_1, Y_2; E_1, E_2)],$$

alors pour tout couple d'interpolation (E_1, E_2).

$$M_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2) \subset M_\varepsilon(b; X_1, X_2; E_1, E_2)$$
$$[\mathit{resp.}\ M_\gamma(a; Y_1, Y_2; E_1, E_2) \subset M_\gamma(b; Y_1, Y_2; E_1, E_2)],$$

l'injection étant continue.

2° *Pour que* $M_\gamma(b; Y_1, Y_2; Y_1, Y_2)$ *soit contenu dans* $M_\gamma(a; Y_1, Y_2; Y_1, Y_2)$, *il faut et il suffit que l'équation* $b = u(a)$ *admette au moins une solution dans* $\mathcal{M}_\gamma(Y_1, Y_2; Y_1, Y_2)$; *si cette condition est réalisée, alors l'injection est continue.*

4. Si (E_1, E_2) est un couple d'interpolation, nous dirons qu'un *couple d'interpolation* (F_1, F_2) est *plongé* dans (E_1, E_2) si :

1° $F_i \subset E_i$ avec injection continue pour $i = 1, 2$;
2° $F_1 \cap F_2 = (E_1 \cap E_2) \cap (F_1 \times F_2)$.

Nous dirons que (F_1, F_2) est un *facteur direct* de (E_1, E_2) si, en outre, il existe deux projecteurs continus p_1 et p_2 respectivement de E_1 sur F_1 et de E_2 sur F_2, tels que $(p_1, p_2) \in \bigcap_{i=1,2} \mathcal{L}(E_i, F_i)$. On a alors la

Proposition 3. — *Si* (F_1, F_2) *est un facteur direct de* (E_1, E_2), *alors pour tout* $b \in Y_1 + Y_2$:

$$M_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2) \cap F_1 + F_2) = M_\varepsilon(a; X_1, X_2; F_1, F_2), \tag{1}$$

$$M_\gamma(b; Y_1, Y_2; E_1, E_2) \cap (F_1 + F_2) = M_\gamma(b; Y_1, Y_2; F_1, F_2), \tag{1'}$$

la topologie de $M_\varepsilon(a; X_1, X_2; F_1, F_2)$ [*resp.* $M_\gamma(b; Y_1, Y_2; F_1, F_2)$] *est plus fine que la topologie limite projective de* $M_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2)$ [resp. $M_\gamma(a; Y_1, Y_2; E_1, E_2)$] *et de* $(F_1 + F_2)$.

Corollaire. — 1° *Si les espaces* Y_i, E_i *et* F_i $(i = 1, 2)$ *sont des espaces de Banach, alors les deux espaces définis dans l'égalité* (1′) *sont isomorphes pour* $\gamma = b$.

2° *Si les espaces* X_i, E_i, F_i *sont du type* $\mathcal{F}$*-nucléaire* (¹), *les espaces définis dans l'égalité* (1) *sont isomorphes.*

3° *Si les espaces* X_i, E_i, F_i $(i = 1, 2)$ *sont du type* $\mathcal{DF}$*-nucléaire* (¹), *alors chaque fois que* $M_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2)$ *a une topologie d'espace* $\mathcal{LF}$ (¹) *les espaces définis dans l'égalité* (1) *sont isomorphes.*

5. Nous dirons qu'un couple d'interpolation (E_1, E_2) vérifie l'*hypothèse de densité* si :

(I) *L'espace* $E_1 \cap E_2$ *est dense dans* E_1 *et dans* E_2.

Soient (E_1^1, E_2^1), (E_1^2, E_2^2), ..., (E_1^n, E_2^n) et (G_1, G_2), $(n+1)$ couples d'interpolation vérifiant l'hypothèse (I), alors si $\bigcap_{i=1,2} \mathcal{B}[E_i^1 \times \ldots \times E_i^n; G_i]$ désigne l'espace des couples d'applications n-linéaires de $E_1^1 \times E_1^2 \times \ldots \times E_1^n$ et $E_2^1 \times E_2^2 \times \ldots \times E_2^n$ respectivement dans G_1 et G_2, coïncidant sur $[(E_1^1 \cap E_2^1) \times \ldots \times (E_1^n E_2^n)]$, on a la

Proposition 4. — *Pour tout* $a \in X_1' + X_2'$ (*resp.* $Y_1 + Y_2$) *tel que* $M_\varepsilon(a; X_1, X_2; G_1, G_2)$ [*resp.* $M_\gamma(a; Y_1, Y_2; G_1, G_2)$] *soit complet séparé*

$$\begin{aligned}
&\bigcap_{i=1,2} \mathcal{B}[E_i^1 \times E_i^2 \times \ldots \times E_i^n, G_i] \\
&\quad \subset \mathcal{B}[M_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1^1, E_2^1) \times \ldots \times M_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1^n, E_2^n); M_\varepsilon(a; X_1, X_2; G_1, G_2)] \\
&\quad \times \Big\{ \textit{resp.} \bigcap_{i=1,2} \mathcal{B}[E_i^1 \times E_i^2 \times \ldots \times E_i^n, G_i] \\
&\qquad\qquad \subset \mathcal{B}[M_\gamma(a; Y_1, Y_2; E_1^1, E_2^1) \times \ldots \times M_\gamma(a; Y_1, Y_2; E_1^n, E_2^n); M_\gamma(a; Y_1, Y_2; G_1, G_2)] \Big\}.
\end{aligned}$$

Corollaire. — *Si les espaces* X_i, E_i, F_i $(i = 1, 2)$ *sont des espaces du type* $\mathcal{F}$*-nucléaire* (*resp. Banach réflexif*) *et si les espaces* G_1 *et* G_2 *sont du type* $\mathcal{F}$ (*resp. Banach*), *alors pour tout c dans* $M_b(a; X_1', X_2'; E_1, E_2)$,

$$M_b(c; \mathcal{L}(F_1, G_1), \mathcal{L}(F_2, G_2)) \subset \mathcal{L}[M_b(a; X_1', X_2'; F_1, F_2), M_b(a; X_1', X_2'; G_1, G_2)].$$

Si, de plus, $a \in M_b\ (c; E_1, E_2; X'_1, X'_2)$, *alors*

$$M_b(a; X'_1, X'_2; \mathcal{L}(F_1, G_1), \mathcal{L}(F_2, G_2)) \subset \mathcal{L}[M_b(a; X'_1, X'_2; F_1, F_2), M_b(a, X'_1, X'_2; G_1, G_2)].$$

6. Si Z est un sous-espace vectoriel de $X'_1 + X'_2$ (resp. $Y_1 + Y_2$), nous noterons $M_\varepsilon\ (Z; X_1, X_2; E_1, E_2)$ [resp. $M_\gamma\ (Z; Y_1, Y_2; E_1, E_2)$] l'espace vectoriel engendré par les espaces $M_\varepsilon\ (a; X_1, X_2; E_1, E_2)$ [resp. $M_\varepsilon (a; Y_1, Y_2; E_1, E_2)$] quand a parcourt Z. Cet espace sera muni de la topologie de limite inductive des espaces $M_\varepsilon\ (a; X_1, X_2; E_1, E_2)$ [resp. $M_\gamma\ (a; Y_1, Y_2; E_1, E_2)$].

PROPOSITION 5 :

$$(E_i) \rightsquigarrow M_\varepsilon(Z; X_1, X_2; E_1, E_2) \quad et \quad (E_i) \rightsquigarrow M_\gamma(Z; Y_1, Y_2; E_1, E_2)$$

définissent des foncteurs d'interpolation.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) $\mathcal{F}$, espace de Fréchet; $\mathcal{DF}$, dual de Fréchet; $\mathcal{S}$, espace de Schwartz; $\mathcal{LS}$, limite inductive d'espaces de Fréchet. *Cf.* A. GROTHENDIECK, *Summa Brasiliensis Mathematicæ*, 3, fasc. 6, 1954; *Ann. Inst. Fourier*, 4, 1952, p. 73-112.

(7, *rue Caron, Paris*, 4e.)

ESPACES FONCTIONNELS. — *Q-fonctions à valeurs dans un espace de Banach.* Note (*) de M. **Vo-Khac Khoan**, présentée par M. Jean Leray.

Extensions, dans un espace de Banach, de la théorie des Q-fonctions numériques. (Une Q-fonction numérique est une fonction admettant une fonction de corrélation continue; elle est la somme d'une fonction presque périodique et d'une fonction pseudo-aléatoire).

1. Quelques espaces fonctionnels. — Soit B un espace de Banach (B peut être un espace de Hilbert H). Considérons la fonction $u = f(t)$, définie sur $R_t = (-\infty, +\infty)$, à valeurs dans B, localement intégrable.

On désignera par $\mathfrak{M}$ l'*opérateur de moyenne temporelle*, par $\overline{\mathfrak{M}}$ l'*opérateur de moyenne temporelle supérieure*

$$\mathfrak{M}\,\varphi(t) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} \varphi(t)\,dt; \qquad \overline{\mathfrak{M}}\,\varphi(t) = \limsup_{T\to\infty} \frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} \varphi(t)\,dt.$$

a. Espaces $\mathcal{B}^p(-\infty, +\infty; B)$ *de Besicovitch-Marcinkiewicz* ([5]). — *C'est l'espace vectoriel normé des fonctions* $f(t)$ *telles que*

$$\|f\|_{\mathcal{B}^p} = \{\overline{\mathfrak{M}}\,\|f(t)\|_B^p\}^{\frac{1}{p}} < \infty \qquad (p \text{ entier} \geqq 1)$$

étant convenu qu'on calcule mod les fonctions de norme nulle.

Théorème. — *L'espace* $\mathcal{B}^p(-\infty, +\infty; B)$ *est complet.*

La démonstration se fait comme dans ([5]).

b. Espaces $\mathfrak{T}^p(-\infty, +\infty; B)$ *de Bass* ([1]). — *C'est l'espace métrique non vectoriel des fonctions* $f(t)$ *telles que* $\mathfrak{M}\{\|f(t)\|_B^p\}$ *existe et soit finie.*

L'espace $\mathfrak{T}^p(-\infty, +\infty; B)$ est un sous-espace de $\mathcal{B}^p(-\infty, +\infty; B)$; sa métrique est induite par celle de $\mathcal{B}^p(-\infty, +\infty; B)$.

$\mathfrak{T}^p$-fonctions comparables. Définition. — Deux $\mathfrak{T}^p$-fonctions $f(t)$ et $g(t)$ sont dites comparables si la somme $\lambda f(t) + \mu g(t)$ est encore une $\mathfrak{T}^p$-fonction.

Convergence dans les espaces $\mathfrak{T}^p(-\infty, \infty; B)$:

Théorème. — *Toute suite de Cauchy de $\mathfrak{T}^p$-fonctions $\{f_n(t)\}$ converge vers une $\mathfrak{T}^p$-fonction $f(t)$ comparable à toute fonction $g(t)$ comparable à $\{f_n(t)\}$.*

L'espace métrique $\mathfrak{T}^p(-\infty, \infty; B)$ est donc complet.

c. Sous-espaces hilbertiens de l'espace $\mathfrak{T}(-\infty, \infty; H)$. — Plaçons-nous dans le cas particulier intéressant où $p = 2$ (on n'écrira jamais l'indice 2), et où B est un espace de Hilbert H.

Si $f(t)$ et $g(t)$ sont des $\mathfrak{T}$-fonctions comparables, *alors la moyenne temporelle de* $\langle f(t) | g(t) \rangle$ *existe.* Par suite, l'ensemble des $\mathfrak{T}$-fonctions comparables deux à deux forme un *sous-espace vectoriel* E de l'espace $\mathfrak{T}(-\infty, \infty; H)$.

D'après le théorème précédent, l'adhérence, dans $\mathcal{B}^2$, de E, est encore un sous-espace vectoriel $\mathcal{E}$ de $\mathfrak{T}(-\infty, \infty; \mathrm{H})$, qu'on peut structurer en un espace de Hilbert, en posant

$$\langle f(t) \mid g(t) \rangle_{\mathcal{E}} = \mathfrak{M} \langle f(t) \mid g(t) \rangle_{\mathrm{H}}.$$

2. Q^b-FONCTIONS ABSTRAITES. — Soit $f(t)$ une fonction de t, à valeurs dans un Hilbert H, localement intégrable.

a. DÉFINITION. — *On dira que* $f(t) \in \mathrm{Q}^b(-\infty, +\infty; \mathrm{H})$ *si sa fonction de corrélation*

$$\gamma(h) = \mathfrak{M} < f(t+h) \mid f(t) >$$

existe pour tout h et est continue pour $h = 0$.

L'ensemble $\mathrm{Q}^b(-\infty, \infty; \mathrm{H})$ est donc un sous-espace de $\mathfrak{T}(-\infty, \infty; \mathrm{H})$.

b. Analyse spectrale énergétique :

THÉORÈME. — *La fonction* $\gamma(h)$ *est continue pour tout h* ([6]), *et de type positif.*

Par suite, d'après un théorème de Bochner, elle est la transformée de Fourier-Stieltjes d'une fonction $\sigma(\omega)$ non décroissante, à variation totale bornée, appelée *fonction spectrale énergétique :*

$$\gamma(h) + \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega h} d\sigma(\omega).$$

c. Analyse spectrale élémentaire. Espace $\mathfrak{S}(f; \mathfrak{T}, \mathrm{H})$:

DÉFINITION. — *L'espace* $\mathfrak{S}(f; \mathfrak{T}, \mathrm{H})$ *est la variété linéaire fermée* ($\mathfrak{T}$*-topologie) engendrée par les translatées* $f(t + h_n)$ *de la fonction* $f(t)$.

THÉORÈME. — *L'espace* $\mathfrak{S}(f; \mathfrak{T}, \mathrm{H})$ *est isométriquement isomorphe à l'espace* $\mathrm{L}^2(\sigma)$.

Plus précisément, la fonction $f(t)$ définit une décomposition de l'unité $\mathrm{Y}(t, \Delta)$. La *fonction spectrale élémentaire* $\mathrm{Y}(t, \Delta)$ est additive par rapport à l'intervalle Δ de l'axe réel, et possède la propriété suivante :

$$\mathfrak{M} \langle \mathrm{Y}(t+h, \Delta') \mid \mathrm{Y}(t, \Delta) \rangle + \int_{\Delta \cap \Delta'} e^{i\omega h} d\sigma(\omega).$$

C'est donc un élément de $\mathrm{Q}^b(-\infty, \infty; \mathrm{H})$.

Toute fonction $g(t) \in \mathfrak{S}(f; \mathfrak{T}, \mathrm{H})$ admet la représentation

$$g(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(\omega) \mathrm{Y}(t, d\omega),$$

où $c(\omega)$ est une fonction de carré sommable par rapport à la mesure $\sigma(\omega)$.

La correspondance $g(t) \rightarrow c(\omega)$ est telle que :

$$g(t+h) \rightarrow c(\omega) e^{i\omega h},$$

$$\frac{d}{dt} g(t) \rightarrow i\omega\, c(\omega) \quad \text{(sous des réserves évidentes).}$$

3. Q-fonctions abstraites. — Soit B un espace de Banach réflexif, B^* son dual (B peut être un Hilbert H). Considérons la fonction $f(t)$, définie sur R_t, à valeurs dans B, localement intégrable.

a. Définition. — *On dit que* $f(t) \in Q(-\infty, +\infty; B)$ *si pour tout* $\Phi \in B^*$, *la fonction* $\langle f(t) \mid \Phi \rangle$ *est une* Q^b*-fonction numérique.*

Les Q-fonctions et les Q^b-fonctions sont donc identiques, si elles sont à valeurs numériques.

b. Analyse spectrale énergétique :

Théorème. — *Dans un Hilbert séparable* H, *toute* Q*-fonction est une* Q^b*-fonction* (la réciproque n'est vraie que si et seulement si H est l'ensemble C des complexes).

L'analyse spectrale énergétique s'applique donc aux Q-fonctions à valeurs dans un Hilbert séparable H.

(i) Si $\sigma(\omega)$ est une fonction *continue*, $f(t)$ sera appelée Q*-fonction pseudo-aléatoire*; on démontre alors que $\underset{h}{\mathfrak{M}} |\gamma(h)|^2 = 0$ et que $\langle f(t) \mid \Phi \rangle$ est une Q-fonction pseudo-aléatoire numérique.

(ii) Si $\sigma(\omega)$ est une *fonction de sauts*, $f(t)$ sera appelée Q*-fonction presque périodique*; on démontre alors que $\gamma(h)$ est presque périodique de Bohr, et que $\langle f(t) \mid \Phi \rangle$ est une Q-fonction numérique presque périodique généralisée [au sens de Bertrandias ([3])].

c. Q*-fonctions comparables :*

Définition. — *Deux éléments* $f(t)$ *et* $g(t)$ *de l'espace* $Q(-\infty, +\infty; B)$ *sont dits comparables si la somme* $\lambda f(t) + \mu g(t)$ *est un élément de* $Q(-\infty, \infty; B)$.

Dans le cas où B est un Hilbert H, l'ensemble des Q-fonctions comparables deux à deux forme un sous-espace vectoriel E de $Q(-\infty, +\infty; H)$.

d. Convergence dans $Q(-\infty, +\infty; B)$:

Théorème. — *Toute suite de Cauchy de* Q*-fonctions* $\{f_n(t)\}$ *converge vers une* Q*-fonction* $f(t)$ *comparable à toute fonction* $g(t)$ *comparable à* $\{f_n(t)\}$.

Dans le cas où B est un Hilbert séparable H, *la fonction de corrélation* $\gamma(h)$ *de* $f(t)$ *est limite uniforme de la suite* $\{\gamma_n(h)\}$.

La démonstration se fait comme dans ([1]) et ([2]).

e. Transformation linéaire des Q*-fonctions.* — Soit A un opérateur linéaire *fermé* (non nécessairement borné) de H, admettant un adjoint A^*.

Théorème. — *Si* $f(t) \in D(A)$ *est une* Q*-fonction, alors* $A f(t)$ *est aussi une* Q*-fonction. Toutes les* Q*-fonctions ainsi obtenues, relativement à une même fonction* $f(t)$, *sont comparables entre elles.*

b. Espace $\mathcal{E}^{\neq}$ $(f; \mathcal{T}, H)$. — Considérons l'ensemble de tous les opérateurs linéaires A fermés et admettant un adjoint $A^{\star}$.

L'espace $\mathcal{E}^{\neq}$ $(f; \mathcal{T}, H)$, *engendré par l'élément* f, *est par définition, la fermeture* ($\mathcal{T}$-*topologie*) *des combinaisons linéaires finies des* $A f(t+h)$, *quel que soit* A, *quel que soit* h.

On peut le structurer en un Hilbert, en posant

$$\langle g \mid h \rangle_{\mathcal{E}^{\neq}} = \mathfrak{M} \langle g(t) \mid h(t) \rangle_{H}.$$

g. Représentation spectrale élémentaire :

Théorème. — *Toute fonction* $g(t) \in \mathcal{E}^{\neq}(f; \mathcal{T}, H)$ *admet la représentation*

$$g(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(\omega)\, Y(t, d\omega),$$

où $Y(t, \Delta)$ *est la fonction spectrale élémentaire définie précédemment* et où $C(.)$ est un opérateur fermé de H, admettant un adjoint.

La correspondance $g(t) \to C(\omega)$ est telle que

$$g(t+h) \to e^{i\omega h} C(\omega), \qquad A g(t) \to AC(\omega),$$
$$\frac{d}{dt} g(t) \to i\omega\, C(\omega) \quad \text{(sous des réserves évidentes)}.$$

On démontre ce théorème comme dans [4].

4. Q-fonctions a valeurs dans deux hilbertiens. — Soient deux espaces de Hilbert séparables V et H, $V \subset H$, V dense dans H.

a. Théorème. — *Toute* $Q(-\infty, \infty, H)$-*fonction est une* $Q(-\infty, \infty, V)$-*fonction.*

La démonstration utilise une base $\{\Psi_i\}$ de V (et de H).

b. Transformation linéaire. — Soit $\mathcal{A}$ un opérateur linéaire *fermé* de H dans V, admettant un adjoint $A^{\star}$.

Théorème. — *Si* $f(t)$ *est une* $Q(-\infty, +\infty; H)$-*fonction, alors* $\mathcal{A} f(t)$ *est une* $Q(-\infty, +\infty; V)$-*fonction. Toutes les* Q-*fonctions obtenues, relativement à une fonction* $f(t)$, *sont comparables deux à deux, et, par suite, entre elles.*

c. Espace $\mathcal{E}^{\neq}(f; \mathcal{T}, V)$. — *C'est la fermeture des combinaisons linéaires finies des* $\mathcal{A} f(t+h)$, *quel que soit* $\mathcal{A}$, *quel que soit* h.

On peut la structurer en un espace de Hilbert.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) J. Bass, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 91, 1963, p. 39-61.
(2) J. Bass et Vo-Khac Khoan, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3346.
(3) J.-P. Bertrandias, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1659.
(4) H. Cramer, *Proc. Berkeley Symp. Math. Stat. Prob.*, 1951, p. 329.
(5) J. Marcinkiewicz, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 157.
(6) N. Wiener, *The Fourier Integral and certain of its applications*, Dover Publ., New-York, 1933.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *La sommation des séries divergentes à termes positifs, par les conditions de régularité.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Henri Villat.

Nos méthodes, soit approchées, soit rigoureuses, de sommation des séries divergentes, fondées, en fait, sur des considérations de *régularité*, se sont révélées d'un usage commode avec les séries alternées, mais n'offraient aucune sécurité quand on les appliquait aux séries à termes positifs : nous avons reconnu que la cause profonde en était la valeur généralement *complexe* de leur somme, dissimulée sous l'apparence réelle des termes, ce qui rendait inopérants des calculs reposant essentiellement sur cette réalité. Dans deux Notes antérieures [1] (dont la première contenait quelques inexactitudes numériques, ici rectifiées), nous avions montré, sur l'exemple de la série factorielle, qu'en explicitant la forme $S = \alpha + \beta i$, et considérant la quantité réelle $-\beta^2$ comme la somme des deux séries réelles S^2 et $-2\alpha S$, et d'un développement très convergent représentant α^2, on pouvait, mais non sans peine, déterminer α et β par des calculs fondés sur ce que nous avons appelé « clauses de régularité ». Dans ce cas précis, notre conclusion semble avoir été exacte, mais les tâtonnements étaient nombreux, et les calculs (auraient-ils toujours abouti ?), très épineux, parce que la sommation ne pouvait conduire à un résultat, rigoureux ou approché, que si les éléments avaient été rendus très *réguliers*. Or, il est bien sûr qu'en faisant disparaître les imaginaires on faisait disparaître une cause d'irrégularité, mais on ne peut affirmer que la conduite des calculs n'en fasse pas apparaître une autre. Le progrès essentiel qui va faire l'objet de la présente Note, a consisté à ne prendre la régularité que comme un *critère*, ce qui permettait de sommer des séries de régularité rendue seulement *imparfaite*.

Conservons l'exemple de la série factorielle, de somme $-0{,}3028 + i\pi/e$, et soient ρ et θ le module et l'argument. Nous utiliserons les deux quantités réelles $\Sigma_1 = S + \rho^2/S$, et $\Sigma_2 = S^2 - 2\alpha S$, formées, à partir des termes de la série, par la règle de multiplication. Il faut connaître le module ρ et la partie réelle α, mais nous les déterminerons, *indépendamment*, en imposant à Σ_1 et Σ_2 une irrégularité *minimale*.

Nous rappelons que les calculs de sommation (*loc. cit.*) conduisent à former, par « sommations successives », les ordonnées y_n d'abscisse entière, de la « fonction attachée » dont il nous faut l'ordonnée d'abscisse -1 qui sera la somme cherchée, cette ordonnée étant obtenue, après multiplication par $(-1)^n$, et ralentissement par le quotient $v_n = y_n/y_{n+1}$, comme la somme de la série convergente dont les termes sont les têtes de colonne du tableau de différentiations successives des v_n, multiplés par $(-1)^n$. Or, le calcul de cette dernière somme n'aboutit que si la régularité est parfaite.

C'est pourquoi, en calculant Σ_1 pour diverses valeurs du paramètre ρ, et Σ_2 pour diverses valeurs du paramètre α, nous chercherons (les deux stationnements sont indépendants, ne portant, chacun, que sur *une seule* variable) pour quelles valeurs ρ_1 et α_1, les irrégularités, appréciées par le rang du premier signe anormal dans le tableau de différentiation et la valeur absolue du terme correspondant, sont *minimales*; et nous admettrons que ρ_1 et α_1 sont alors très proches des valeurs exactes ρ et α.

En ce qui concerne la série Σ_1, essayons la valeur $\rho'^2 = 1,42$. Les séries S et ρ^2/S étant numériquement :

$$1 \quad +2 \quad +6 \quad +24 \quad +120 \quad +720 \quad +5\,040 \quad +40\,320 \quad +\ldots,$$
$$1,42 - 2,84 - 2,84 - 11,36 - 62,48 - 420,32 - 3\,283,04 - 28\,945,28 - \ldots,$$

la série Σ_1 se présentera sous la forme (nous mettons à part les deux premiers termes, visiblement aberrants) :

$$(2,42 - 0,84) + 3,16 + 12,64 + 57,52 + 299,68 + 1\,756,96 + 11\,374,72 + \ldots.$$

Voici le tableau de différentiation des φ_n :

0,33333				
0,26779	−0,06554			
0,21621	−0,05158	+0,01396		
0,18907	−0,03714	+0,01444	+0,00048	
0,16877	+0,02030	+0,01684	+0,00240	+0,00192

Les signes doivent alterner d'une colonne à l'autre. Le premier signe anormal est donc le signe + de la tête de la 4e colonne, et la valeur absolue aberrante est 0,00048.

Avec $\rho'^2 = 1,44$, c'est encore la tête de la 4e colonne qui a un signe anormal, avec une valeur absolue de 0,00701.

Pour $\rho'^2 = 1,43$, le premier signe anormal est toujours le signe + de la tête de la 4e colonne, la valeur absolue étant alors seulement 0,00003.

Nous adopterons donc $\rho_1^2 = 1,43$: la valeur exacte, connue par ailleurs, est $\rho_0^2 = 1,428$.

Quant à α, une valeur $\alpha' = -0,4$ conduit, ainsi qu'une autre égale à $-0,2$, à un tableau de différentiation des φ_n très irrégulier. La valeur $\alpha_1 = -0,3$ entraîne seulement une légère irrégularité à la tête de la 6e colonne. Comparons les trois 7es colonnes : + 0,17611 suivi de − 0,15432, avec − 0,4; − 0,03032 suivi de − 0,01031, avec − 0,2; c'est de loin $\alpha_1 = -0,3$, avec − 0,01100 et + 0,00341, qui aberre le moins. La valeur exacte était, nous le rappelons, − 0,3028.

En résumé, la comparaison de tableaux très diversement irréguliers permet, par le choix précis du moins irrégulier, d'adopter, après deux tâtonnements à un seul paramètre, les valeurs qui conviennent pour la partie réelle et le coefficient de i de la somme, complexe, de la série à termes positifs donnée.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1785; 251, 1960, p. 1455.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Information apportée par la mesure en relation avec les coefficients de Bayes.* Note (*) de M. **Jean Oudin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Comme la néguentropie dépensée en moyenne par l'opération de mesure, l'information acquise doit être considérée de manière statistique.
Cette information peut être commodément définie en utilisant les probabilités conditionnelles de Bayes.
Plusieurs définitions sont possibles. L'une de ces définitions correspond à la pratique courante des mesures. Il faut alors considérer la relation entre néguentropie ou information et écart quadratique.
Ces diverses définitions de l'information apportée par la mesure conservent un certain caractère subjectif. Les définitions à conserver paraissent être celles qui vérifient le principe de Brillouin.

Le système — objet (A) sur lequel opère la mesure peut être assimilé à une variable aléatoire A en ce qui concerne la grandeur mesurable considérée.

Il en est de même de l'appareil de mesure (B) couplé ou système objet (variable aléatoire B).

En considérant le cas de variables aléatoires discrètes A et B, à un état déterminé i de (A) correspond un état possible j' de (B) avec la probabilité conditionnelle de Bayes $p_i^{j'}$.

L'information apportée par la mesure particulière (ij') est d'autant plus grande que $p_i^{j'}$ qui est toujours < 1 est plus voisin de l'unité. Par ailleurs, l'information apportée par la mesure doit répondre par sa définition à une triple condition.

1. Elle doit être considérée de manière statistique et caractériser l'ensemble des états possibles i du système objet couplé à l'ensemble des états possibles j' de l'appareil de mesure.

2. Pour tenter de raccorder l'information à la physique (théorie cinétique les gaz, etc.) et au deuxième principe de Carnot, elle doit porter sur des valeurs moyennes de logarithmes de probabilités de la forme $\sum_i p_i \log p_i$.

3. Enfin, l'information apportée par la mesure doit correspondre à une valeur positive.

Ainsi, trois définitions de l'information apportée par la mesure semblent possibles.

I. La mesure particulière (ij') apporte de l'information si l'état i du système objet, détermine l'état j' de l'appareil de mesure avec une probabilité $> 1/2$, c'est-à-dire que l'information apportée par cette mesure particulière est caractérisée par la valeur $p_i^{j'}/(1/2)$.

On a

$$p_i^{j'} = \frac{p(ij')}{p(i)}.$$

En passant aux logarithmes

$$\log\left(p_i^{j'}\Big/\frac{1}{2}\right)=\log p\,(ij')-\log p_i-\log\frac{1}{2}$$

et aux valeurs moyennes

$$\Delta I=k\sum p\,(ij')\log p\,(ij')-k\sum p_i\log p_i-k\log\frac{1}{2},$$

$$\Delta I=S\,(AB)-S\,(A)-k\log\frac{1}{2}\qquad (k,\ \text{constante de Boltzmann}).$$

Cette expression de ΔI permet de vérifier le principe de Brillouin $\Delta I < \Delta S$, puisque $\Delta S = S\,(AB) - S\,(A) - S\,(B)$.

En effet, $S\,(B) < k \log 1/2$ traduit simplement le caractère macroscopique de l'appareil de mesure.

II. On peut également considérer que la mesure particulière (ij') apporte de l'information si $p_i^{j'} > p_{j'}^i$. La prédiction au sens de Bayes de l'appareil de mesure à partir du système objet l'emporte sur la rétrodiction inverse.

L'information apportée par la mesure peut alors être caractérisée par le rapport

$$\frac{p_i^{j'}}{p_{j'}^i}=\frac{p_{j'}}{p_i}.$$

En passant aux logarithmes et à leurs valeurs moyennes, on a alors

$$\Delta I=S\,(B)-S\,(A),$$

Pour des variables aléatoires laplaciennes et continues, on a alors

$$\Delta I=\log\frac{\sigma_A}{\sigma_B},$$

σA et σB étant les écarts quadratiques par rapport à la moyenne, écarts qu'on voit apparaître en ce qui concerne l'appareil de mesure sous la forme de l'épaisseur du tracé lumineux sur l'écran du tube cathodique de l'oscillographe de mesure (si cet écran est suffisamment rémanent pour cumuler de nombreuses mesures sur le même état i du système objet).

Cette formule se rapproche de la formule de Hartley qui implique

$$\Delta I=\log\sqrt{\frac{\sigma_A^2+\sigma_B^2}{\sigma_B^2}}.$$

III. On peut enfin considérer que la mesure particulière (ij') apporte de l'information si le coefficient de rétrodiction $p_{j'}^i$ est inférieur à l'unité, soit :

$$\frac{1}{p_i^{j'}}>1.$$

En passant aux logarithmes et aux valeurs moyennes,

$$\Delta I=S\,(B)-S\,(AB).$$

L'information apportée par la mesure peut donc être évaluée de manière subjective et est susceptible de plusieurs définitions qui ne vérifient sans doute pas toutes le principe de Brillouin. Il est logique de choisir une définition qui vérifie le principe de Brillouin, lequel garde ainsi son caractère physique de principe et ne peut, pour l'instant, être considéré comme un théorème formel (contrairement à ce que nous avions cru) (1).

(*) Séance du 4 décembre 1963.
(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3008.

(17, *rue de la Mairie, Champagne-Mont-d'Or, Rhône.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *L'urne de Bernard Friedman.*
Note (*) de M. **David Freedman**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Bernard Friedman ([1]) a proposé le modèle suivant. A l'instant n, une urne contient B_n boules blanches, et N_n boules noires. Une boule est choisie au hasard, puis remise dans l'urne : et α boules de la même couleur et β boules de l'autre couleur sont ajoutées à l'urne. Friedman a obtenu les fonctions génératrices des B_n sous une forme presque explicite. Nous nous demandons quelles sont les propriétés asymptotiques des B_n quand n tend vers l'infini, en nous bornant au cas $\alpha \geqq 0$ et $\beta \geqq 0$.

Le cas $\beta = 0$ est la fameuse « Urne de Pólya » ([3]). Les résultats suivants sont classiques, bien qu'ils n'apparaissent pas tous dans la littérature [mais *voir* Fréchet ([2])]. Quand n tend vers l'infini, la fraction $B_n/(B_n + N_n)$ tend p. p. vers une variable aléatoire Z, dont la distribution possède la densité

$$x \to \frac{\Gamma\left(\frac{B_0 + N_0}{\alpha}\right)}{\Gamma\left(\frac{B_0}{\alpha}\right)\Gamma\left(\frac{N_0}{\alpha}\right)} x^{\frac{B_0}{\alpha}-1}(1-x)^{\frac{N_0}{\alpha}-1} \qquad (0 < x < 1).$$

Cette loi limite a été trouvée par Pólya ([3]). Étant donné Z, les différences successives $B_{n+1} - B_n : 0 \leqq n < \infty$ sont conditionnellement indépendantes et égales à α avec probabilité Z, à 0 avec probabilité $1 - Z$.

Si β est positive, le comportement de l'urne est totalement différent. Prenons, par exemple, $\alpha = 10^{10}$ et $\beta = 1$. On s'attendrait à ce que cette urne se comporte tout comme l'urne de Pólya avec $\alpha = 10^{10}$ et $\beta = 0$. En fait, le résultat est tout différent et a un aspect paradoxal : quel que soit α, la fraction $B_n/(B_n + N_n)$ tend p. p. vers $1/2$.

Nous allons préciser cet énoncé. Écrivons ρ pour $(\alpha - \beta)/(\alpha + \beta)$, Si $\rho > 1/2$, quand n tend vers l'infini, $n^{-\rho}(B_n - N_n)$ tend p. p. et en moyenne d'ordre r $(0 < r < \infty)$ vers une variable aléatoire laquelle possède une variance positive. Si $0 < \rho \leqq 1/2$, la limite supérieure de $n^{-\rho}(B_n - N_n)$ est p. p. $+\infty$, et sa limite inférieure est p. p. $-\infty$. Si $\rho < 0$, la limite supérieure et la limite inférieure de $(B_n - N_n)$ sont p. p. $+\infty$ et $-\infty$. respectivement. Cependant, si $\rho < 1/2$, la distribution limite de $n^{-1/2}(B_n - N_n)$ est normale, avec moyenne 0 et variance $(\alpha - \beta)^2/(1 - 2\rho)$. Si $\rho = 1/2$, la distribution limite de $(n \log n)^{-1/2}(B_n - N_n)$ est normale, avec moyenne 0 et variance $(\alpha - \beta)^2$.

Les démonstrations seront données ailleurs.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

([1]) B. Friedman, *Comm. Pure Appl. Math.*, 2, 1949, p. 59-70.

([2]) M. Fréchet, *Les probabilités associées à un système d'événements compatibles et dépendants*, Hermann, Paris, 1943.

([3]) G. Pólya, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 1, 1931, p. 117-161.

(*University of California, Berkeley, California, U. S. A.*)

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Étude du domaine d'attraction de la somme de deux variables aléatoires indépendantes quand l'une est du domaine d'attraction de* $\varphi_{1,\alpha}$. Note (*) de M. **Pierre Ettinger**, transmise par M. Léopold Escande.

Les définitions et les notations sont les mêmes que celles employées dans une Note précédente (1).

Hypothèses. — 1° X et Y sont des v. a. indépendantes, de fonctions de répartition $F_X(x)$ et $F_Y(x)$.

2° X est du domaine d'attraction de $\varphi_{1,\alpha}$.

3° $\lim\limits_{x\to+\infty}[1-F_Y(x)]/[1-F_X(x)]=l$, avec $l\geqq 0$.

Conclusions. — 1° $Z=X+Y$ est telle que

$$\lim_{x\to+\infty}\frac{1-F_Z(x)}{1-F_X(x)}=1+l.$$

2° Z est du domaine d'attraction de $\varphi_{1,\alpha}$.

3° Si l'on connaît une suite de couples a_n et b_n telle que

$$F_X^n(a_n x+b_n)\to\varphi_{1,\alpha}(x),\qquad \text{alors}\quad F_Z^n(\alpha_n x+\beta_n)\to\varphi_{1,\alpha}(x)\quad \text{quand}\quad n\to+\infty,$$

avec

$$\alpha_n=\frac{a_n}{(1+l)^{\alpha}},\qquad \beta_n=b_n.$$

Indications sur la démonstration. — *a.* On montre tout d'abord que

$$\lim_{x\to+\infty}\frac{1-F_Y(x)}{1-F_X(x)}=l\ \Rightarrow\ \lim_{x\to+\infty}\frac{1-F_Y(kx)}{1-F_X(x)}=\frac{l}{k^{\alpha}},\quad \forall k>0$$

$$\Rightarrow\ \lim_{x\to+\infty}\frac{1-F_Y(x+A)}{1-F_X(x)}=l,\quad \forall A.$$

b. On étudie alors le quotient

$$Q=\frac{1-F_Z(x)}{1-F_X(x)},$$

$$Q=\frac{1-\displaystyle\int_R F_X(x-t)\,dF_Y(t)}{1-F_X(x)}=\frac{\displaystyle\int_R[1-F_X(x-t)]\,dF_Y(t)}{1-F_X(x)}.$$

On pose alors

$$Q=I_1+I_2+I_3+I_4+I_5,$$

avec

$$I_1 = \frac{\int_{-\infty}^{-A} [1 - F_X(x-t)]\, dF_Y(t)}{1 - F_X(x)},$$

$$I_2 = \frac{\int_{-A}^{A} [1 - F_X(x-t)]\, dF_Y(t)}{1 - F_X(x)},$$

$$I_3 = \frac{\int_{A}^{kx} [1 - F_X(x-t)]\, dF_Y(t)}{1 - F_X(x)},$$

$$I_4 = \frac{\int_{kx}^{x-A} [1 - F_X(x-t)]\, dF_Y(t)}{1 - F_X(x)},$$

$$I_5 = \frac{\int_{x-A}^{+\infty} [1 - F_X(x-t)]\, dF_Y(t)}{1 - F_X(x)},$$

$\forall \varepsilon > 0$, on choisit :

— $k < 1$ tel que $(l/k^\alpha) - l < \varepsilon$;

— k étant fixé, A tel que

$$F_Y(-A) < \varepsilon, \qquad [1 - F_Y(A)]\left[\frac{1}{(1-k)^\alpha} + 1\right] < \varepsilon,$$

ce qui est toujours possible.

On trouve alors que si $x > M(\varepsilon)$,

$$0 < I_1 < \varepsilon,$$
$$1 - 3\varepsilon < I_2 < 1 + \varepsilon,$$
$$0 < I_3 < \varepsilon,$$
$$0 < I_4 < 3\varepsilon,$$
$$l - \varepsilon(1 + l) < I_5 < l + \varepsilon,$$

soit

$$l + 1 - \varepsilon(l + 4) < Q < l + 1 + 7\varepsilon,$$

donc

$$\lim_{x \to +\infty} Q = 1 + l.$$

On a ainsi démontré

$$\frac{1 - F_Z(x)}{1 - F_X(x)} \to 1 + l \qquad \text{quand} \quad x \to +\infty,$$

ce qui implique que

$$\frac{1 - F_Z(x)}{1 - F_Z(kx)} \to k^\alpha, \quad \forall k > 0 \text{ quand } x \to +\infty,$$

donc que Z est du domaine d'attraction de $\varphi_{1,\alpha}$.

c. On suppose maintenant qu'on connaît les suites a_n et b_n telles que

$$F_X^n(a_n x + b_n) \to \varphi_{1,\alpha}(x) \qquad \text{quand} \quad n \to +\infty,$$

soit

$$n[1 - F_X(a_n x + b_n)] \to -\log \varphi_{1,\alpha}(x) = x^{-\alpha}, \qquad \forall x > 0$$

ainsi

$$n[1 - F_Z(a_n x + b_n)] \to (1 + l)\, x^{-\alpha} = [(1 + l)^\alpha x]^{-\alpha}, \quad \forall x > 0;$$

posons

$$(1 + l)^\alpha x = X,$$

on obtient

$$n\left[1 - F_Z\left(\frac{a_n}{(1 + l)^\alpha} X + b_n\right)\right] \to -\operatorname{Log} \varphi_{1,\alpha}(X), \quad \forall X > 0 \text{ quand } n \to +\infty,$$

soit

$$F_Z^n(\alpha_n x + \beta_n) \to \varphi_{1,\alpha}(x),$$

avec

$$\alpha_n = \frac{a_n}{(1 + l)^\alpha}, \qquad \beta_n = b_n.$$

Étude de certains cas particuliers importants :

1° $Z = X + Y$; X et Y indépendantes mais distribuées identiquement, alors

$$\frac{1 - F_Z(x)}{1 - F_X(x)} \to 2 \qquad \text{quand} \quad x \to +\infty$$

et les résultats précédents sont applicables.

2° $Z = X_1 + X_2 + \ldots + X_p$, où les X_i sont indépendantes, distribuées identiquement à X; on montre par récurrence que

$$\lim_{x \to +\infty} \frac{1 - F_Z(x)}{1 - F_X(x)} = p.$$

3° $Z = X + Y$; X et Y indépendantes et Y étant distribuée de telle sorte que

$$F_Y(x) = 1, \qquad x \geqq x_0.$$

Soit

$$\frac{1 - F_Y(x)}{1 - F_X(x)} = 0, \quad \forall x \geqq x_0,$$

on a alors

$$\lim_{x \to +\infty} \frac{1 - F_Z(x)}{1 - F_X(x)} = 1$$

et

$$F_X^n(a_n x + b_n) \to \varphi_{1,\alpha}(x) \quad \Rightarrow \quad F_Z^n(a_n x + b_n) \to \varphi_{1,\alpha}(x).$$

Notons que, parmi les Y de cette sorte, il y a tous ceux attirés par $\varphi_{2,\alpha}$, une catégorie du domaine d'attraction de $\varphi_{3,\alpha}$ et aussi de nombreuses v. a. qui ne font partie d'aucun domaine d'attractions, exemple : v. a. binomiale, variable certaine, etc.

4° $Z = X + Y$, avec Y du domaine d'attraction de $\varphi_{3,\alpha}$ et $F_Y(x) < 1$, $\forall x$.
On montre alors que

$$\forall k > 1, \quad \frac{1 - F_Y(kx)}{1 - F_Y(x)} \to 0 \quad \text{quand} \quad x \to +\infty$$

et ainsi que

$$\frac{1 - F_Z(x)}{1 - F_X(x)} \to 1 \quad \text{quand} \quad x \to +\infty.$$

Z est alors du domaine d'attraction de $\varphi_{1,\alpha}$.

5° $Z = X + Y$; X du domaine d'attraction de $\varphi_{1,\alpha}$, Y du domaine d'attraction de $\varphi_{1,\beta}$.

Supposons $\beta > \alpha$, on montre alors que

$$\frac{1 - F_Y(x)}{1 - F_X(x)} \to 0 \quad \text{quand} \quad x \to +\infty$$

$$\Rightarrow \frac{1 - F_Z(x)}{1 - F_X(x)} \to 1 \quad \text{quand} \quad x \to +\infty$$

et Z est du domaine d'attraction de $\varphi_{1,\alpha}$.

(*) Séance du 4 décembre 1963.
(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1896.

(*Laboratoire de Statistique, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Tourbillons en cornets des ailes delta.* Note (*) de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

Le problème est ramené à la résolution d'une équation intégrodifférentielle non linéaire.

1. Si, conformément au schéma de M. Maurice Roy, l'écoulement au voisinage de l'apex d'une aile delta avec nappes de tourbillons en cornets est quasiment irrotationnel et conique et si, soit que l'angle de flèche f ait une valeur élevée, soit que le nombre de Mach avoisine 1, le potentiel φ est sensiblement une fonction harmonique de y et z (avec $Oxyz$, axes trirectangulaires; O, apex de l'aile; Ox, axe de l'aile et Oy dans le plan de l'aile), ce potentiel est approximativement la partie réelle de

$$\Phi = V_0 x \cos\alpha + V_0 x \sin\alpha \operatorname{cotg} f\, F(\zeta), \qquad \zeta = \frac{y+iz}{x \operatorname{cotg} f},$$

où α est l'incidence et V_0 la vitesse à l'infini.

Les composantes u, v, w de la vitesse sont définies par

$$\frac{u}{V_0} = \cos\alpha + \sin\alpha \operatorname{cotg} f\, \mathcal{R}(F - \zeta F_\zeta), \qquad \frac{v - iw}{V_0} = \sin\alpha\, F_\zeta.$$

2. La fonction $F(\zeta)$ est holomorphe dans le plan ζ coupé par la trace de l'aile, $-1 < \zeta < 1$, prolongée par les traces des deux nappes, sauf toutefois à l'infini au voisinage duquel elle se comporte comme $-i\zeta$ avec $F - \zeta F_\zeta = 0$ pour que

$$u = V_0 \cos\alpha, \qquad v = 0, \qquad w = V_0 \sin\alpha.$$

Dans le plan θ défini par $\zeta = \cos\theta$, la fonction $F(\cos\theta)$ est holomorphe, sauf sur les traces des nappes et à l'infini. Elle est réelle pour θ réel et pour $\theta = (2n+1)\pi/2$ purement imaginaire, où n est un entier.

La fonction $F_\zeta(\zeta) = F_\zeta(\cos\theta)$ est nulle en $\theta = (2n+1)\pi/2$ et finie pour $\theta = n\pi$, cette dernière condition pour que la règle de Joukowsky soit satisfaite aux bords d'attaque.

3. La continuité de pression à la traversée d'une nappe impose la continuité de l'intensité V de la vitesse soit, dans le cadre de la linéarisation qui justifie déjà la forme de Φ, et sous réserve que les discontinuités de v et w soient modérées, la continuité de la composante u ou de la partie réelle de la fonction $F - \zeta F_\zeta$. Cette fonction peut alors être représentée par une distribution de sources sur les traces des nappes dans le plan θ :

$$F - \zeta F_\zeta = \int_0^{\infty} \ln[(\sin\sigma - \sin\theta)(\sin\bar{\sigma} - \sin\theta)]\, D_\gamma(\gamma)\, d\gamma,$$

où γ est un paramètre de description de la nappe, s'appuyant au bord d'attaque $\theta = 0$. Ce paramètre croît depuis 0 en ce bord d'attaque jusqu'à

l'infini à l'extrémité de cette nappe. La fonction $\sigma(\gamma)$ est une représentation paramétrique de la nappe $\theta = \sigma(\gamma)$ et $D(\gamma)$ est une fonction réelle.

4. La représentation précédente de $F - \zeta F_\zeta$ peut être intégrée

$$F = \int_0^\infty \ln[(\sin\sigma - \sin\theta)(\sin\bar\sigma - \sin\theta)] D_\gamma(\gamma)\, d\gamma$$

$$- \int_0^\infty \frac{\cos\theta}{\cos\sigma} \ln\left[\frac{\sin\frac{\sigma-\theta}{2}}{\cos\frac{\sigma+\theta}{2}}\right] D_\gamma(\gamma)\, d\gamma - \int_0^\infty \frac{\cos\theta}{\cos\bar\sigma} \ln\left[\frac{\sin\frac{\bar\sigma-\theta}{2}}{\cos\frac{\bar\sigma+\theta}{2}}\right] D_\gamma(\gamma)\, d\gamma,$$

$$F_\zeta = -\int_0^\infty \ln\left[\frac{\sin\frac{\sigma-\theta}{2}}{\cos\frac{\sigma+\theta}{2}}\right] \frac{D_\gamma(\gamma)\, d\gamma}{\cos\sigma} - \int_0^\infty \ln\left[\frac{\sin\frac{\bar\sigma-\theta}{2}}{\cos\frac{\bar\sigma+\theta}{2}}\right] \frac{D_\gamma(\gamma)\, d\gamma}{\cos\bar\sigma}.$$

Les déterminations des logarithmes sont nulles pour $\theta = -\pi/2$ dans F_ζ Celle du premier logarithme dans F est arbitraire.

5. Pour que la fonction $F - \zeta F_\zeta$ soit nulle à l'infini, il faut que la somme des débits des sources soit nulle

$$D(0) = D(\infty) = 0. \tag{1}$$

Pour que F_ζ, nulle en $\theta = -\pi/2$, soit aussi nulle en $\theta = +\pi/2$, il faut que

$$\int_0^\infty \mathcal{R}\left(\frac{1}{\cos\sigma}\right) D_\gamma(\gamma)\, d\gamma = 0. \tag{2}$$

Il n'y a pas de condition à écrire au bord d'attaque où F_ζ est finie au moins si $D(\gamma)$ est régulier.

Pour que $F(\zeta) = -i$ à l'infini, il faut que

$$-\int_0^\infty \mathcal{R}\left(\frac{\sigma}{\cos\sigma}\right) D_\gamma(\gamma)\, d\gamma = 1. \tag{3}$$

6. Les traces des surfaces de courant dans le plan ζ sont définies par

$$x\, d\zeta = \operatorname{tg} f(dy + i\, dz) - \zeta\, dx = [\operatorname{tg} f(v + iw) - \zeta u]\, dt$$
$$= V_0 \cos\alpha [\operatorname{tg}\alpha \operatorname{tg} f \bar F_\zeta - \zeta(1 + \operatorname{tg}\alpha \operatorname{cotg} f \mathcal{R}(F - \zeta F_\zeta))]\, dt.$$

où t est le temps. La substitution du paramètre γ fournit

$$\mathcal{R}\left[\frac{\operatorname{tg}\alpha \operatorname{tg} f \bar F_\zeta - \zeta(1 + \operatorname{tg}\alpha \operatorname{cotg} f \mathcal{R}(F - \zeta F_\zeta))}{i\zeta_\gamma}\right] = 0.$$

En particulier, les nappes en cornets sont des surfaces de courant $\zeta = \xi(\gamma) = \cos[\sigma(\gamma)]$ pour l'écoulement de part et d'autre correspondant aux déterminations $F \pm \delta F/2$ de la fonction F. Ceci entraîne les deux conditions :

$$\zeta = \xi(\gamma) \begin{cases} (4) & \mathcal{R}\left[\dfrac{\delta \bar F_\zeta}{i\zeta_\gamma}\right] = 0; \\ (5) & \mathcal{R}\left[\dfrac{\operatorname{tg}\alpha \operatorname{tg} f F_\zeta - \zeta[1 + \operatorname{tg}\alpha \operatorname{cotg} f \mathcal{R}(F - \zeta F_\zeta)]}{i\zeta_\gamma}\right] = 0. \end{cases}$$

7. La condition (4) permet de calculer $D_\gamma(\gamma)$ en fonction de $\sigma(\gamma)$

$$\delta \bar{F}_\xi = -i\pi \int_\gamma^\infty \frac{D_\gamma(\gamma)\, d\gamma}{\bar{\xi}} = -\pi\lambda(\gamma)\xi_\gamma,$$

$$D_\zeta(\gamma) = i\bar{\xi}\frac{\partial}{\partial\gamma}[\lambda\xi_\gamma],$$

où λ est une fonction réelle définie par

$$\ln\frac{\lambda}{\lambda_0} = -\int_0^\gamma \frac{\bar{\xi}.\xi_{\gamma\gamma} + \xi.\bar{\xi}_{\gamma\gamma}}{\bar{\xi}.\xi_\gamma + \xi.\bar{\xi}_\gamma}\, d\gamma.$$

La constante λ_0 est déterminée par la condition (3) et les conditions (1) et (2) sont globales pour $\sigma(\gamma)$. D'autres conditions pour que λ soit acceptable portent sur le comportement de $\sigma(\gamma)$ au voisinage des zéros de

$$\frac{\partial}{\partial\gamma}(\xi.\bar{\xi}) = \bar{\xi}.\xi_\gamma + \xi.\bar{\xi}_\gamma.$$

8. La fonction $\xi(\gamma) = \cos[\sigma(\gamma)]$ qui reste à déterminer peut être rattachée à la fonction réelle $k(\gamma)$

$$\sigma(\gamma) = (k + ik_\gamma)\, e^{i\gamma}, \qquad \sigma_\gamma = (k + k_{\gamma\gamma})\, e^{i\left(\gamma + \frac{\pi}{2}\right)}.$$

Le paramètre γ implicitement choisi est tel que $\gamma + \pi/2$ soit l'angle avec l'axe réel de la tangente à la trace de la nappe en cornet dans le plan θ tandis que le rayon de courbure R de cette nappe est $R = k + k_{\gamma\gamma}$.

La condition (5) est alors une équation intégrodifférentielle non linéaire portant sur l'unique fonction réelle $k(\gamma)$ qui doit satisfaire en outre aux conditions globales du paragraphe 7 précisant les constantes d'intégration.

9. Il est difficile de calculer la solution $k(\gamma)$ et même de montrer qu'il en existe une bien déterminée. S'il en est ainsi, F est une fonction de ζ, α, f. Toutefois si $\operatorname{tg}\alpha \operatorname{cotg} f$ est petit auprès de 1, la condition (5) se simplifie

$$(5\ bis) \qquad \mathcal{R}\left[\frac{\operatorname{tg}\alpha \operatorname{tg} f \bar{F}_\xi - \zeta}{i\zeta_\gamma}\right] = 0$$

et F ne dépend que de ζ et de $\operatorname{tg}\alpha \operatorname{tg} f$.

10. Les résultats expérimentaux suggèrent de choisir pour $k(\gamma)$ une fonction paire de γ, nulle pour $\gamma = 0$ et telle que le rayon $R = k + k_{\gamma\gamma}$ tende vite vers zéro lorsque γ croît. Si $k(\gamma)$ dépend d'un assez grand nombre de paramètres, à déterminer en fonction de α et f, les conditions globales peuvent être satisfaites et la condition (5) ou (5 *bis*) peut être écrite en plusieurs points pour calcul d'une approximation.

11. Dans un travail antérieur [1] portant sur l'écoulement d'un fluide incompressible autour de l'aile delta, l'équation satisfaite par le potentiel et la condition de continuité de pression n'étaient pas simplifiées, mais la

discussion était plus compliquée. Il n'était pas fait d'hypothèse sur l'ordre de grandeur de la vitesse qui pouvait prendre une valeur élevée ou même infinie à l'extrémité d'une nappe, comme le suggèrent les résultats expérimentaux, compliqués, il est vrai, des effets de la viscosité.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) *Nappes en cornets aux bords d'attaque d'une aile delta* (*La Recherche aéronautique*, mai 1959).

Remarques sur la Note précédente, par M. **Maurice Roy**.

Il m'est d'autant plus agréable de présenter la Note précédente que son auteur y apporte un progrès important à la détermination, pour une aile plane en delta indéfini, des nappes de tourbillon en cornet par lesquelles j'ai schématisé en 1952 (1) l'écoulement autour d'une aile de cette sorte.

Ce progrès très remarquable consiste, grâce à un choix ingénieux du paramètre γ et à la considération de la fonction $(F - \zeta F_\zeta)$, à ramener la détermination en question à celle d'une fonction unique et *réelle* $k(\gamma)$ satisfaisant à une équation intégrodifférentielle réelle, d'ailleurs non linéaire.

Cette conception confirme celle de l'équivalence de la nappe en cornet, pour le pseudo-courant transversal réduit et en plan ζ de M. Legendre, à une distribution de tourbillons-sources sur la « trace » de la nappe, distribution réductible à une simple distribution de sources pour la détermination de la fonction $(F - \zeta F_\zeta)$ de M. R. Legendre.

Je voudrais, toutefois, rappeler que, selon la conception que j'ai précisée en 1957 (2), ladite nappe serait bordée par un tourbillon-source en « bourrelet », c'est-à-dire d'intensité finie et répartie sur une section transversale d'aire assez petite, schématisable quant à l'écoulement près de l'aile par un tourbillon-source concentré et dit « tourbillon d'apex ». En fait, les sources en question sont négatives, c'est-à-dire que les tourbillons précédents sont des tourbillons-puits. Dans le pseudo-courant transversal (plan η, ζ de ma Note de 1957), ces puits sont compensés par des sources réparties, éventuellement schématisables quant à l'écoulement près de l'aile par une ou plusieurs sources finies et discrètes.

Il faut espérer que l'ingénieuse simplification théorique de la Note précédente permettra prochainement de connaître quelques solutions calculées numériquement pour des cas d'espèce.

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2501.

(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1105.

HYDRAULIQUE. — *Passage des rides aux dunes dans les écoulements uniformes sur fonds mobiles.* Note (*) de M. **Jean Larras**, transmise par M. Léopold Escande.

Il existe une valeur critique de la vitesse moyenne d'écoulement qui correspond au passage des rides aux dunes pour une hauteur d'eau donnée. Cette valeur ne dépend pas du diamètre des matériaux du fond, dans les conditions habituelles du laboratoire.

1. Nos recherches antérieures sur les pertes de charge dans les écoulements uniformes sur fonds mobiles nous ont conduit à penser que le passage des rides aux dunes dans ce genre d'écoulements ne devait dépendre que de la vitesse moyenne $\overline{u}$ et de la hauteur d'eau h, dans les conditions habituelles de diamètres des sables siliceux et de hauteurs d'eau des études de laboratoire.

Nous avons repris à cet effet les données numériques publiées par les auteurs suivants pour les rides ou pour les dunes :

1949 : Tison (1);
1953 : Tsubaki, Kawasumi et Yasutomi (2);
1953 : Anderson (3);
1957 : Leopold et Wolman (4);
1958 : Brooks (5);
1959 : Vanoni et Nomicos (6);
1959 : Shinohara et Tsubaki (7);
1960 : Simons et Richardson (8);
1961 : Simons et Richardson (9).

Nous avons pu grouper ainsi 132 valeurs de la vitesse moyenne d'écoulement $\overline{u}$ en face de 132 valeurs de la hauteur d'eau h, pour 22 sortes de sables siliceux s'échelonnant de 0,04 à 4 mm de diamètre (10).

Or il résulte de la figure 1 ci-contre que le passage des rides aux dunes correspond à une valeur bien définie de $\overline{u}$ pour une valeur donnée de h, quel que soit le diamètre des matériaux siliceux du fond.

L'expérience confirme donc l'hypothèse énoncée (11).

2. Il y a lieu de penser qu'on pourrait dégager un critère analogue pour le passage des dunes aux antidunes si l'on disposait d'un nombre suffisant de données à leur sujet.

Il est en tout cas certain que les vitesses critiques $\overline{u}$ dépendent directement de la densité des matériaux mobiles bien qu'elles ne dépendent pas de leur diamètre, les matériaux légers (comme la bakélite) formant des dunes pour de plus faibles vitesses que les matériaux lourds.

3. La relation que nous avons pu dégager entre la vitesse critique d'écoulement $\overline{u}$ et la hauteur d'eau h n'est pas homogène.

Mais on peut la rendre telle en divisant $\overline{u}$ par $\nu^{1/3}.g^{1/3}$ et h par $\nu^{2/3}.g^{-1/3}$ (si l'on désigne le coefficient de viscosité cinématique par ν et l'accélération de la pesanteur par g).

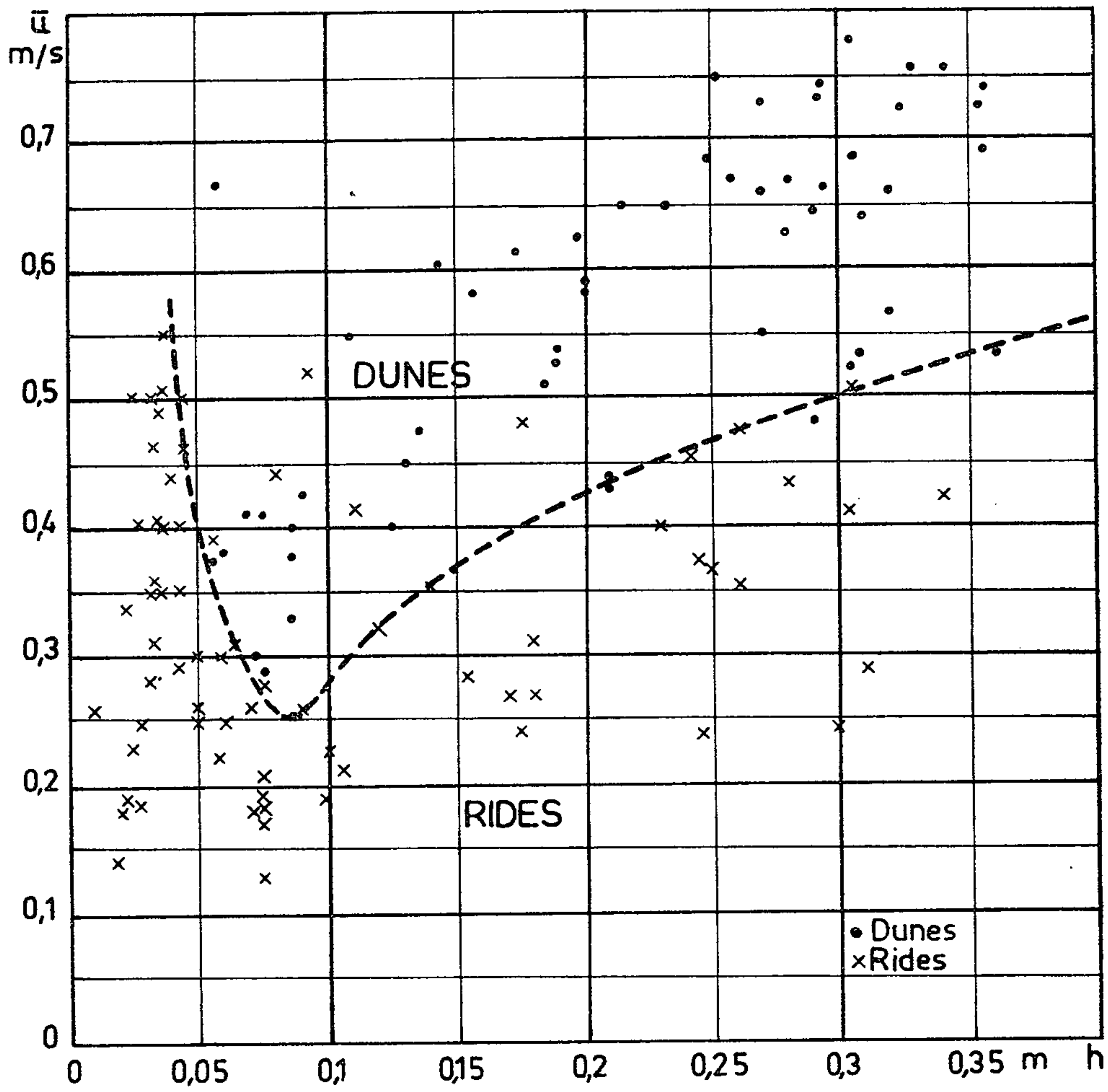


Fig. 1.

Et ceci donne à penser que la vitesse critique $\overline{u}$ pourrait dépendre de la nature du liquide qui s'écoule, pour une hauteur de liquide donnée.

4. Ceci pose également la question de savoir si l'on peut extrapoler les résultats précédents à l'échelle plus élevée des écoulements en rivière.

On ne pourra l'affirmer que sur le vu d'un nombre suffisant d'observations des fonds dans la nature. Mais on a déjà quelques observations qu'on doit aux auteurs suivants :

1952 : Einstein et Barbarossa [12]:

1953 : Tsubaki, Kawasumi et Yasutomi [13];

1960 : Culbertson et Jordan [14]

et l'on peut constater sur la figure 2 ci-dessous qu'elles ne vont pas à l'encontre de ce qu'on pourrait supputer d'après les études de laboratoire.

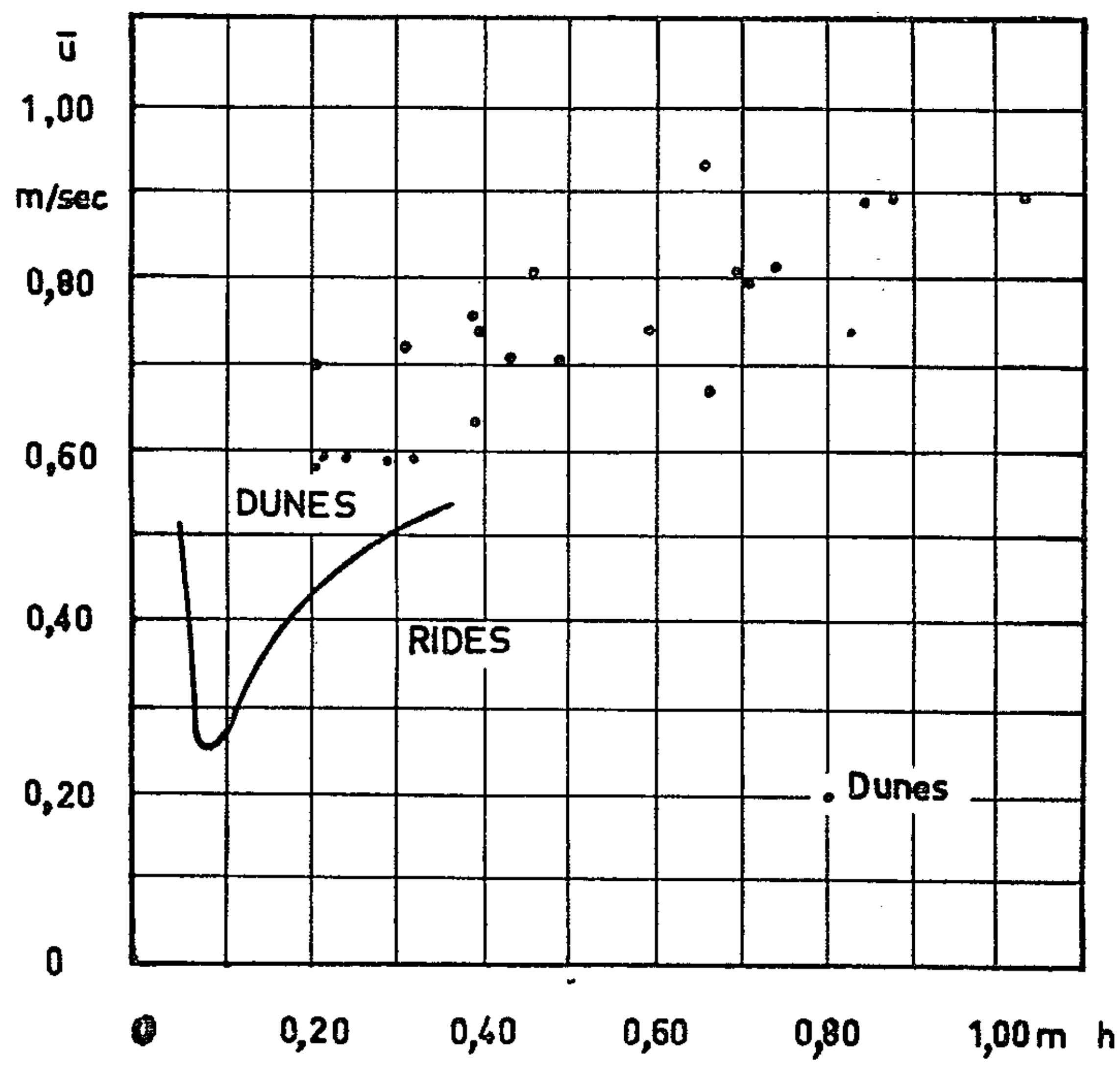


Fig. 2.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) *IIIe Congrès de l'Association internationale de Recherches hydrauliques,* Grenoble, 1949.

(2) *Reports of Research Institute for Applied Mechanics,* Kyushu University, II, n° 8, 1953.

(3) *Proceedings of the 3rd Conference on Fluid Mechanics,* Minneapolis, 1953.

(4) Geological Survey Professional Paper n° 282-B, 1957.

(5) *Transactions of the American Society of Civil Engineers,* n° 2931, 1958.

(6) *Proceedings of the American Society of Civil Engineers,* Hydraulic Division, mai 1959.

(7) *Reports of Research Institute for Applied Mechanics,* Kyushu University, n° 25, 1959.

(8) *Proceedings of the American Society of Civil Engineers,* Hydraulic Division, mai 1960.

(9) *Proceedings of the American Society of Civil Engineers,* Hydraulic Division, mai 1961.

(10) 73 valeurs pour les rides et 59 pour les dunes (les dunes couvertes de rides étant décomptées comme rides).

(11) Il ne serait cependant pas impossible que la véritable variable ne soit pas la hauteur d'eau, mais le rayon hydraulique qui n'en diffère généralement presque pas.

(12) *Transactions of the American Society of Civil Engineers,* n° 2528, 1952.

(13) *Voir* (2).

(14) *Proceedings of the American Society of Civil Engineers,* Hydraulic Division, mai 1960.

(6, *Quai Watier, Chatou, Seine-et-Oise.*)

PLASTICITÉ. — *Sur la déformation par torsion des métaux présentant une limite élastique supérieure.* Note (*) de MM. **Michel Levasseur** et **Jacques de Fouquet**, transmise par M. Robert Mazet.

La présence d'un maximum du couple à la fin de la montée élastique de la courbe de torsion de certains métaux est liée à une propagation non homogène de la déformation plastique due à l'existence d'une limite élastique supérieure.
L'analyse de la déformation permet d'établir une expression du couple en fonction de la torsion qui vérifie les courbes expérimentales obtenues.

L'étude expérimentale de la déformation par torsion d'éprouvettes cylindriques d'acier doux montre que, dans certains cas, le couple de torsion passe par un maximum plus ou moins accusé à la fin du domaine élastique ([1]). Ce maximum est suivi d'une décroissance très rapide dont l'amplitude peut atteindre la moitié de la valeur précédente.

La figure 1 représente la courbe de torsion d'un fer Armco recuit présentant cette anomalie.

Une étude systématique de l'influence de l'état structural du métal a montré que ce maximum existe si la courbe de traction du métal présente une limite élastique supérieure suivie d'un palier. Cependant, alors qu'en traction la dispersion obtenue sur la limite élastique supérieure est généralement importante, le maximum du couple en torsion est parfaitement reproductible.

Ayant visualisé la déformation en surface au moyen d'un film de carbone déposé par évaporation, on a observé que la chute très rapide du couple correspondait à une localisation de la déformation plastique initiale sur un domaine très étroit par rapport à la longueur totale de l'éprouvette. La déformation s'amorce généralement au voisinage d'un congé, puis se propage ensuite longitudinalement quand la torsion appliquée augmente (*fig.* 2 *a*), la longueur l de la zone déformée étant proportionnelle à l'angle de torsion imposé au-delà du domaine élastique. Ce mode de propagation de la déformation est tout à fait analogue à celui observé en traction lorsqu'il y a formation de bandes de Piobert-Lüders ([2]).

Une attaque chimique effectuée sur une coupe longitudinale montre que la déformation se propage simultanément dans tout le volume de l'éprouvette sur une longueur égale à celle observée en surface (*fig.* 2 *b*).

Des essais effectués sur des éprouvettes de section rectangulaire ont montré d'autre part que ce phénomène était indépendant de la forme géométrique des échantillons ([3]).

Lorsque le métal présente une limite élastique supérieure, la répartition de la contrainte de cisaillement dans une section droite d'une éprouvette cylindrique peut être représentée par le schéma de la figure 3 ([4])

si la torsion totale appliquée θ est supérieure à la torsion élastique maximale θ_e.

Le couple total C correspondant à cette répartition a pour expression

$$C = \int_0^R 2\pi r^2 \tau(r)\, dr = \frac{\pi R_1^3}{2}\tau_M + \frac{2\pi}{3}(R^3 - R_1^3)\tau_m, \tag{1}$$

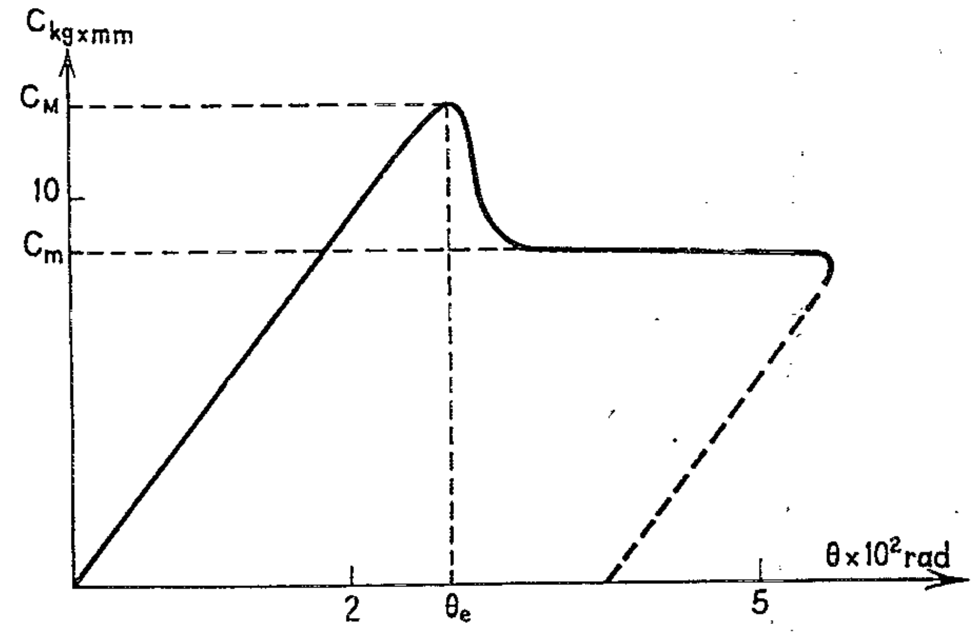


Fig. 1.

où :

τ_M représente la contrainte nécessaire pour amorcer la déformation plastique en un point;

R_1, le rayon du noyau encore en déformation élastique;

τ_m, la contrainte nécessaire pour déformer plastiquement le métal une fois la déformation amorcée.

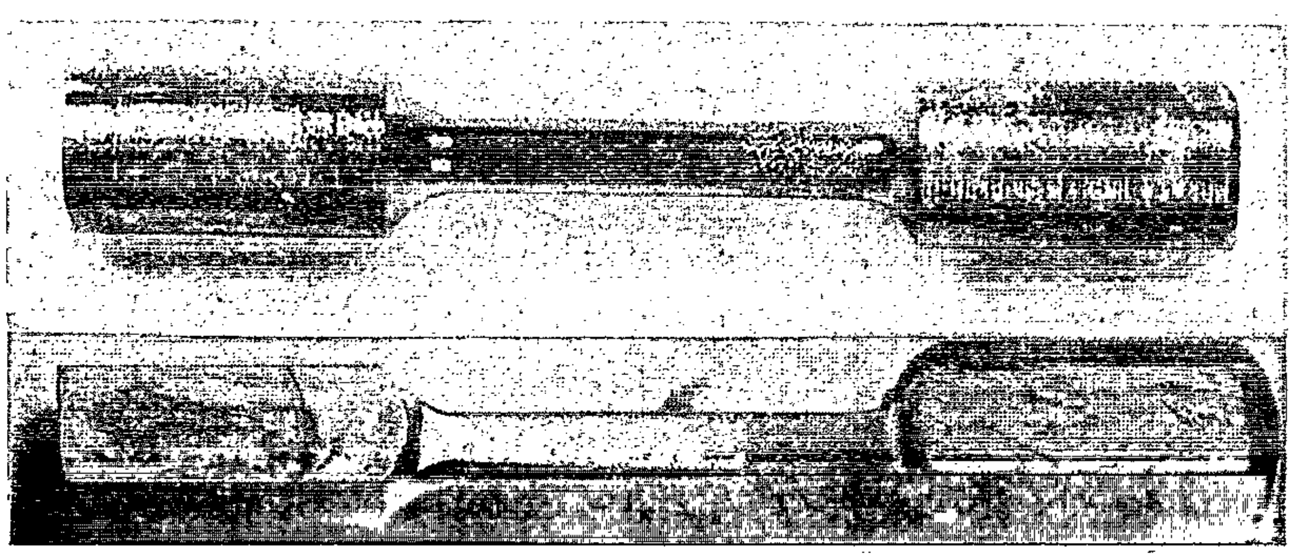


Fig. 2.

La relation (1) montre que le couple C présente un maximum à la fin de la montée élastique ($R_1 = R$) si τ_M/τ_m est supérieur à 4/3. Dans ce cas, si à un instant donné la contrainte τ_M est atteinte en un point quelconque (situé nécessairement à la surface), une propagation radiale de la déformation plastique dans la section droite correspondante entraînera une chute du couple. Il en résultera une diminution simultanée de la contrainte τ partout ailleurs, ce qui élimine toute possibilité d'amorcer

la déformation plastique en dehors de la section initiale, τ étant inférieur à τ_M. La déformation plastique se localise alors dans un domaine très étroit autour du point où elle s'est amorcée.

Soit :

l la longueur de ce domaine;
L la longueur de l'éprouvette ($L \gg l$);
$d\theta$ la torsion appliquée au-delà de θ_e dans la zone de longueur l;
α la torsion unitaire correspondante.

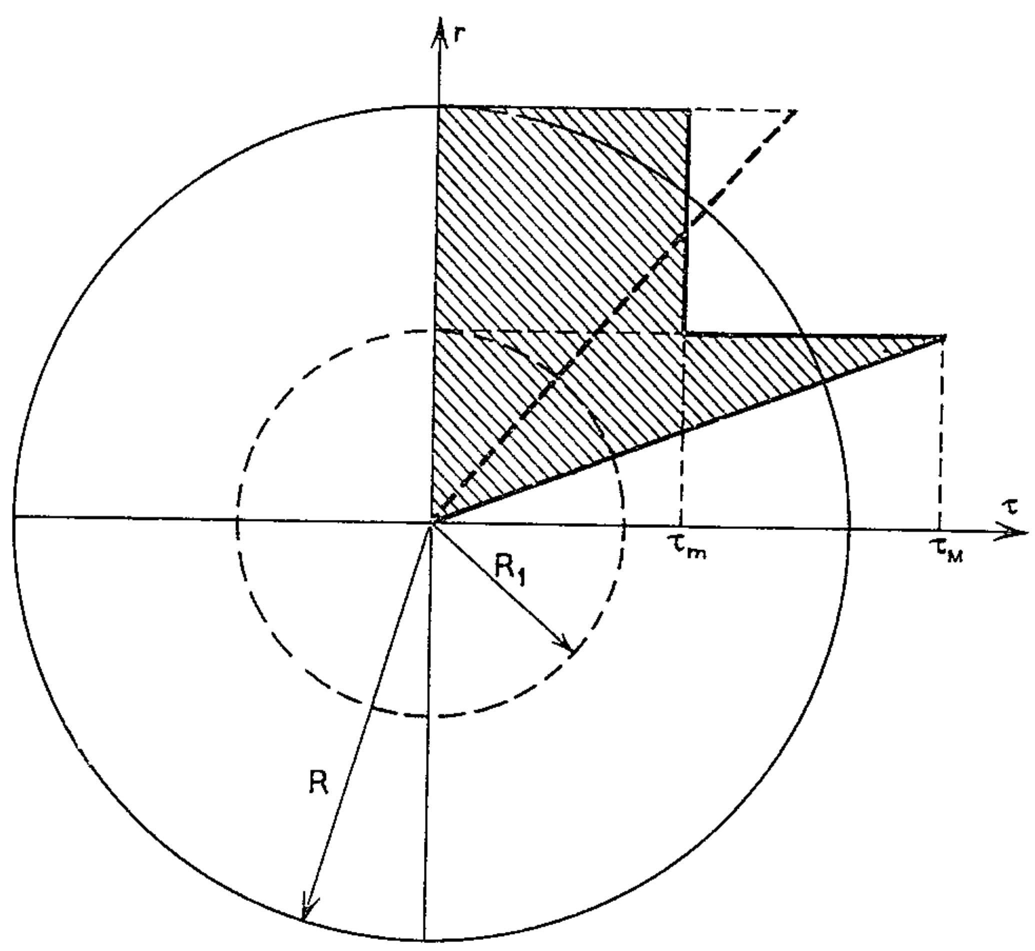


Fig. 3.

On a dans ce cas :

$$\theta = \theta_e + d\theta. \tag{2}$$

$$\alpha = \frac{\theta_e}{L} + \frac{d\theta}{l}. \tag{3}$$

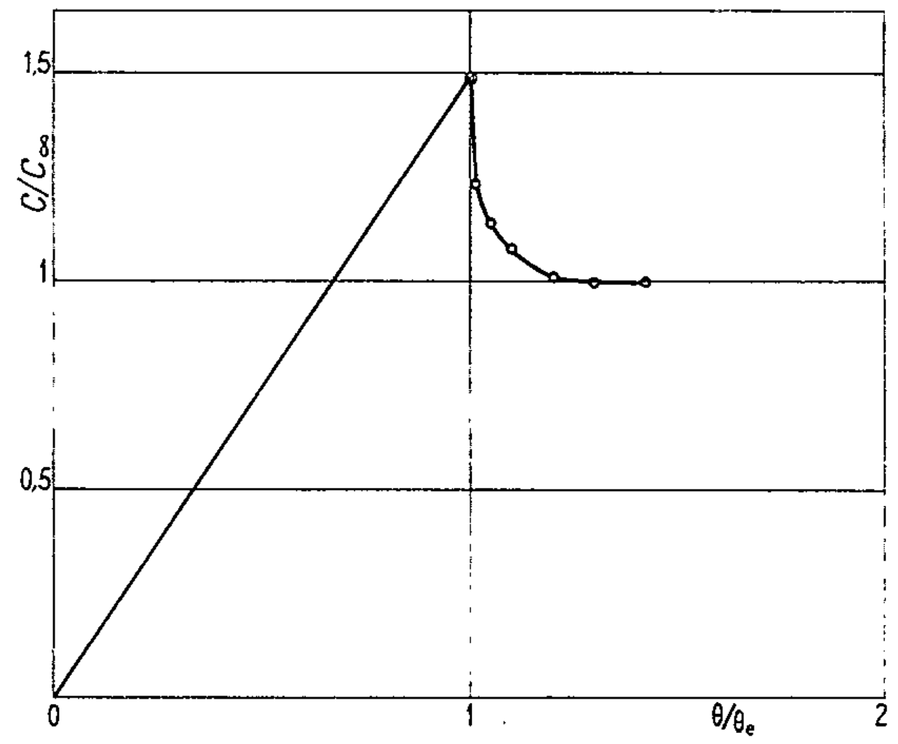


Fig. 4.

La conservation du couple le long de l'éprouvette permet d'écrire à partir de la relation (1)

$$C = C_\infty \left[1 + \frac{\dfrac{3\tau_M}{4\tau_m} - 1}{\left(1 + \dfrac{\theta - \theta_e}{\theta_e} \dfrac{L}{l}\right)^3} \right]. \tag{4}$$

La figure 4 représente la variation de C/C_∞ en fonction de θ/θ_e pour des valeurs de L/l et τ_M/τ_m égales aux valeurs expérimentales.

La courbe de la figure 4 est tout à fait analogue à celles qu'on obtient expérimentalement ([5]).

La relation (4) montre d'autre part qu'il n'est plus possible dans ce cas de déduire directement la contrainte de cisaillement maximale des courbes de torsion, si l'on ne connaît pas la longueur l de la zone déformée.

Après que la déformation plastique s'est propagée radialement dans cette zone, pratiquement jusqu'à l'axe ($R_1 \neq 0$), la propagation longitudinale s'effectue à couple constant par tranches successives, ce qui est vérifié expérimentalement.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

([1]) J. L. Morrison, *Proc. Inst. Mech. Engrs*, 142, 1940, p. 193-221.
([2]) Ch. Crussard, 6e *Coll. Métallurgie*, Saclay, juillet 1962.
([3]) J. de Fouquet, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° NT 81, 1959.
([4]) Noricyn-Kislyj, *Zavodskaja-Laboratorija*, n° 8, 1960, p. 999-1006.
([5]) B. Grossland, *Proc. Inst. Mech. Engrs*, 148, 1954, p. 935-946.

(*Laboratoire de Métallurgie physique, Faculté des Sciences de Poitiers.*)

OPTIQUE ASTRONOMIQUE. — *Étude complète d'une combinaison Ritchey-Chrétien.* Note (*) de M. **André Baranne**, présentée par M. André Couder.

Des résultats numériques obtenus sur ordinateur nous ont permis de définir les qualités des divers foyers et d'en calculer les aberrations d'excentrement.
Cette étude entre dans le cadre des projets français et européen pour la construction d'un télescope de 3,50 m.

Nous avons pu étudier complètement les propriétés optiques d'un télescope Ritchey-Chrétien ([1]) sous un exemple bien déterminé. Les éléments paraxiaux en ont été fixés par la Commission des Instruments de l'European South Observatory présidée par M. Fehrenbach, et l'Opticien français Maurice Paul ([2]) en a fait l'avant-projet dans le troisième ordre.

Voici les éléments essentiels :

— Miroir principal : diamètre, 3,50 m; ouverture, $f/3$;
— Foyer Cassegrain : $f/8$;
— Foyer Coudé : $f/30$;
— Distance entre les miroirs : 7,36 m.

Nous avons repris les équations des deux miroirs données dès 1922 par H. Chrétien et développées par lui-même. Nous avons prolongé les développements des termes nécessaires.

Équation du miroir principal :

$$X = 23,809\,524\,(Y^2+Z^2) - 0,001\,619\,56\,(Y^2+Z^2)^2 - 0,000\,013\,4\,(Y^2+Z^2)^3.$$

Équation du miroir secondaire :

$$X = 49,761\,146\,(Y^2+Z^2) - 0,675\,658\,(Y^2+Z^2) - 0,01\,554\,(Y^2+z^2)^2,$$

Y et Z étant exprimés en mètres, X est donné en millimètres.

Foyer Cassegrain. — Dans un télescope Ritchey-Chrétien, le foyer est exempt d'aberration sphérique et de coma. Quel que soit le champ, seuls subsistent l'astigmatisme et la courbure de champ. La courbure est concave, ce qui nécessite l'usage de plaques courbes ou d'une lentille de champ.

Dans le cas présent, on obtient une tache de 0",7 parfaitement ronde au bord d'un champ total de 30 mn.

Foyer Coudé. — Le coefficient de coma au foyer coudé s'écrit

$$\mathcal{B} = -\frac{1}{2}(m^2-1),$$

m étant le rapport d'amplification entre les foyers Cassegrain et Coudé du télescope. (Cette formule n'est très exactement valable que si le miroir de la combinaison coudé est placé au même endroit que le miroir du Cassegrain.)

Pour un foyer coudé classique, on aurait $\mathcal{B} = 1/2$ (signe contraire). Ceci montre que si la coma est nulle pour la combinaison Chrétien elle-même, dans les adaptations en coudé, cette coma est nettement plus grande en valeur absolue quand le miroir primaire est déformé. En fait le champ demandé à un foyer coudé est toujours très petit, ce qui fait que les performances restent suffisantes.

Foyer direct. — Sur les conseils de M. Couder nous avons recherché le champ de plus grand diamètre qu'on pouvait atteindre avec un correcteur genre Ross.

On a obtenu un champ total de 20 mn avec une tache au bord de 0",4.

Éléments du correcteur (mm).

Rayons.	Verre.	Épaisseur.	Distance au miroir 10.170.
885 / 282	B 1864	10	Diamètre 160
		7 (air)	
744 / 879	B 1864	25	Œil de chat à 15′ de l'axe < 25 %

En fait ce correcteur est utilisable pour un champ total de 30 mn, la tache ne dépassant pas 0",8. Les aberrations chromatiques y sont négligeables. Il semble qu'on puisse améliorer ses performances en déformant la seconde surface (déformation comprise entre la sphère et la parabole).

En abandonnant la vraie solution Chrétien on pourrait trouver évidemment d'autres déformations sur le miroir primaire qui permettent également d'agrandir le champ obtenu avec ce genre de correcteur.

Aberrations d'excentrement. — Nous avons comparé par les mêmes méthodes, théoriquement et numériquement les aberrations d'excentrement au foyer Cassegrain du télescope Chrétien et du télescope parabolique équivalent.

Un excentrement quelconque peut se décomposer en trois effets :

— une variation de la distance entre les deux miroirs;

— un manque de parallélisme entre les plans tangents au sommet des deux miroirs;

un glissement d'un des miroirs dans le plan tangent à son sommet.

On démontre facilement que les deux derniers effets sont équivalents.

Sur les deux télescopes nous n'avons constaté aucune différence pour les deux derniers effets; une même coma uniforme apparaît dans le champ. Par contre, si la distance entre les deux miroirs n'est pas correcte l'aberration sphérique qui apparaît est 1,6 fois plus grande pour le télescope Ritchey-Chrétien.

Remarques. — Je tiens à faire remarquer que les dimensions données pour les taches d'aberration représentent la diffusion géométrique maximale

et qu'il y a lieu de les diviser, en tenant compte de la diffraction, par un coefficient voisin de 2, pour avoir une idée de la diffusion réelle.

Les calculs ont été faits avec la collaboration de M. Pourcelot, Astronome à l'Observatoire de Marseille, sur ordinateur par des méthodes classiques de traçage de rayons. Nous mettons au point, pour le futur, un programme de minimisation qui égalisera les focales aplanétiques et paraxiales ainsi que les tirages après avoir déterminé les paramètres sensibles du problème.

Les résultats précédents tendent à prouver que le télescope Ritchey-Chrétien à tous ses foyers est beaucoup plus exploitable que le télescope parabolique traditionnel et qu'il n'en acquiert pas pour cela une sensibilité plus grande aux défauts de centrage.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) H. CHRÉTIEN, *Calcul des combinaisons optiques;* M. PAUL, *Rev. Opt.*, 14, 1935, p. 169-202.

(Observatoire de Marseille.)

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Application du théorème de Feller à la Thermodynamique.* Note (*) de M. **Pierre Nelson**, présentée par M. Francis Perrin.

Le théorème ergodique de Feller permet de passer des moyennes de temps à des distributions de probabilité valables à chaque instant.

Nous voulons montrer que le théorème ergodique de Feller (renewal theorem) étendu au cas continu par Blackwell [(1), (2)] permet d'affirmer l'existence de lois de probabilités instantanées. Le théorème de Birkoff permet de relier ces lois aux propriétés de l'ensemble de Gibbs.

Soit un système classique à N particules. Son évolution est représentée par une trajectoire dans l'espace des phases I à 6 N dimensions. Par chaque point passe une trajectoire et une seule.

Considérons une fonction de point

$$f=f(\vec{q}_1\ldots\vec{q}_N\vec{p}_1\ldots\vec{p}_N) \tag{1}$$

J'introduis l'ensemble J (t, F) des points de l'espace des phases vérifiant $F \leqq f(t) \leqq F + dF$. Munissons cet ensemble de la mesure μ de Liouville. Nous pouvons suivre la trajectoire passant par chaque point de J, et donc déterminer l'ensemble $j\,(t, F, t', F')$ des points de I vérifiant

$$F\leqq f(t)\leqq F+dF \quad \text{et} \quad F'\leqq f(t')\leqq F'+dF' \qquad (j\in J\in I) \tag{2}$$

Nous définissons ainsi une probabilité de passage :

$$p(t, F\,|\,t', F')=\frac{\mu(j)}{\mu(J)}. \tag{3}$$

Cette probabilité ne dépend que des deux instants, t et t'. Nous avons donc défini un processus de Markoff. Les propriétés de l'espace des phases étant invariantes par translation de temps, ce processus est stationnaire.

Considérons l'inégalité :

$$F\leqq f(\tau)<F+dF. \tag{4}$$

Nous dirons que l'événement E (F, dF, dt) s'est réalisé aux instants successifs t et t' $(t'>t)$ si : *a.* l'inégalité est vérifiée pour $t\leqq\tau<t+dt$; *b.* l'inégalité n'est pas vérifiée pour $t+dt\leqq\tau<t'$; *c.* l'inégalité est vérifiée pour $t'\leqq\tau\leqq t'+dt$.

L'événement E est un évènement récurrent au sens de Feller : en effet, les deux conditions caractéristiques sont satisfaites.

1° Pour que E se produise successivement à t, t', t'', il faut et il suffit que soient remplies les conditions pour qu'il se produise successivement, d'une part à t et t', d'autre part à t' et t''.

2° La probabilité $p(t, t', t'')$ pour que E se produise successivement à t, t', t'' est de la forme

$$p(t, t', t'') = p(t, t')\, p(t', t'').$$

Ces deux propriétés découlent immédiatement du caractère markovien et stationnaire du processus gouvernant $f(t)$.

Le processus de Markov étant continu, l'événement E ne peut être périodique, ce qui nous permet d'utiliser le théorème de Feller sous la forme suivante :

Si E s'est produit à l'instant τ la probabilité pour que l'événement E se produise entre t et $t + dt$ tend vers une constante lorsque $t - \tau$ tend vers l'infini (sans qu'il soit besoin de préciser les instants intermédiaires où E s'est produit).

J'introduis la fonction aléatoire $x(t)$ égale à X si E est réalisé, à o si E n'est pas réalisé. Le théorème précédent exprime que, pour l'ensemble des trajectoires répondant aux conditions initiales,

$$p[x(t) = \mathrm{X}] \xrightarrow[t - \tau \to \infty]{} p$$

ou, en prenant $\tau = -\infty$,

$$\overline{x(t)} = p\mathrm{X} \qquad \text{(moyenne sur l'ensemble des trajectoires).}$$

D'autre part, d'après le premier théorème de Birkoff, l'intégrale $y = (1/\mathrm{T})\int_0^{\mathrm{T}} x(t)\, dt$, prise le long de presque toute trajectoire, existe et tend vers une valeur certaine Y. Donc $\bar{y}$ tend vers Y. Or $\bar{y} = p\mathrm{X}$. Donc $\mathrm{Y} = p\mathrm{X}$. Enfin, le second théorème de Birkoff montre que Y est égale à la moyenne de x prise sur l'ensemble des systèmes possibles (ensemble de Gibbs).

Si la grandeur p calculée de cette façon n'est pas nulle, nous sommes certains que l'événement E n'est ni transitoire, ni nul.

Pour obtenir une forme utilisable, nous prenons $\mathrm{X} = \mathrm{F}^n$ et nous sommons $p\mathrm{X}$ sur toutes les valeurs possibles de F. Nous obtenons ainsi un moment d'ordre n qui est égal au moment calculé sur l'ensemble de Gibbs,

$$(5) \qquad \mathrm{M}n = \langle f^n \rangle \equiv \int f^n(p, q)\, (dp\, dq)^{\mathrm{N}}.$$

Nous arrivons donc au théorème suivant :

THÉORÈME. — *La probabilité pour que, à un instant quelconque de l'équilibre, une fonction de point f prenne une valeur* F *est définie et indépendante du temps. Les moments* Mn *de cette loi de probabilité sont égaux aux moments* $\langle f^n \rangle$ *calculés sur l'ensemble de Gibbs.*

Les mêmes raisonnements peuvent être appliqués au cas quantique. Il existe une loi de probabilité indépendante du temps pour que la valeur

moyenne $\langle G(t) \rangle$ d'un opérateur $\hat{G}$ prenne une certaine valeur à un instant quelconque. Les moments de cette loi de probabilité sont donnés par

$$Mn = \mathrm{Tr}\,\hat{\rho}(\hat{G})^n \tag{6}$$

Ainsi, le théorème de Birkoff permet de passer des moyennes sur l'ensemble des systèmes possibles à la moyenne de temps sur un système quelconque. Le théorème de Feller permet de passer de cette moyenne de temps à une distribution de probabilité à chaque instant. Puis la loi des grands nombres (3) permettra d'en déduire des grandeurs instantanées et de fluctuation pratiquement nulle : ce seront les grandeurs thermodynamiques.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and its Applications*, Wiley, 1961.

(2) D. Blackwell, *Pac. J. Math.*, 3, 1953, p. 315-320.

(3) L. Khinchin, *Mathematical Fondations of Statistical Mechanics*, Dover, 1949.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Niveaux d'énergie d'atomes mésiques.*
Note (*) de Mme **Magda Ericson**, présentée par M. Francis Perrin.

On calcule les positions des niveaux et leur largeur dans les atomes mésiques à partir d'un modèle optique pour l'interaction méson π-noyau. Sauf pour l'état 1 *s*, on montre que ces quantités ne peuvent être calculées par la théorie ordinaire des perturbations, par suite de la modification de la masse du méson dans la matière nucléaire. On déduit des expériences les valeurs des paramètres optiques à basse énergie.

Les mésons π^- lents capturés sur des orbites de Bohr des noyaux subissent une série de transitions électromagnétiques qui les amènent sur des orbites de faibles nombres quantiques, où ils sont finalement capturés par le noyau. Les orbites mésiques étant très rapprochées du noyau, on peut étudier en détail l'interaction méson π-noyau d'après les propriétés des niveaux atomiques et des transitions.

Nous relions ici ces propriétés à l'interaction pion-noyau décrite par le modèle optique qui remplace l'interaction avec les nucléons individuels par un effet moyen. La comparaison des propriétés ainsi prévues avec celles mesurées permet de déterminer la validité du modèle optique et d'en déterminer les paramètres. Le modèle optique pour les mésons π [1] présente une caractéristique liée à la prédominance de la diffusion dipolaire pion-nucléon : c'est un potentiel non local qui modifie la masse du méson dans la matière nucléaire. Dans l'approximation d'impact le méson est soumis, d'une part à un potentiel local V :

$$V = -\frac{\hbar^2}{2\mu} 4\pi \left[\frac{\eta_1 + 2\eta_3}{3} + \frac{\vec{\tau}.\vec{T}}{A}\,\frac{2}{3}(\eta_3 - \eta_1)\right]\rho,$$

où μ est la masse réduite pion-nucléon, ρ la densité de nucléons, A le nombre de nucléons du noyau, η_1 et η_3 sont les longueurs de diffusion pion-nucléon pour les canaux de spin isotopique $1/2$ et $3/2$; $\vec{\tau}$ et $\vec{T}$ sont les spins isotopiques mésique et nucléaire. (Avec les valeurs de η_1 et η_3, V est un potentiel répulsif.) D'autre part, la masse effective m_e du méson est reliée à sa masse m par $1/m_e = (1 + \alpha_0)/m$, avec

$$\alpha_0 = -\frac{16\pi}{3}\,\frac{m}{\mu}\left(\frac{\delta_{33}}{k^3}\right)\left[1 + \frac{\vec{\tau}.\vec{T}}{A}\right]\rho,$$

où k est le vecteur d'onde mésique, δ_{33} le déphasage pour l'onde p et les canaux de spin isotopique et de moment angulaire $(3/2, 3/2)$, en pratique le seul important. La modification de masse est due à la diffusion dipolaire; dans la matière nucléaire se produit alors un effet Lorentz-Lorenz qui modifie la valeur de α_0, remplacé par $\alpha = \alpha_0/(1 - \alpha_0/3)$.

L'absorption se traduit dans le modèle optique par une partie imaginaire du potentiel, donc ici par une partie imaginaire du potentiel local et de la masse effective. Le méson π n'est cependant pas absorbé par des nucléons individuels mais par des paires. Pour qu'il y ait absorption par une paire, il faut que deux nucléons soient présents dans le volume d'interaction. L'absorption est donc proportionnelle à ρ^2 et l'on posera $V = u\rho + iv\rho^2$, $\alpha_0 = a\rho + ib\rho^2$. Le modèle optique est alors complètement déterminé par les paramètres u, v, a, b; ρ étant supposé connu. Dans la matière nucléaire le méson lent, non relativiste, obéit à l'équation de Schrödinger suivante :

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\vec{\nabla}(1+\alpha)\vec{\nabla}\Psi + (E - V)\Psi = 0.$$

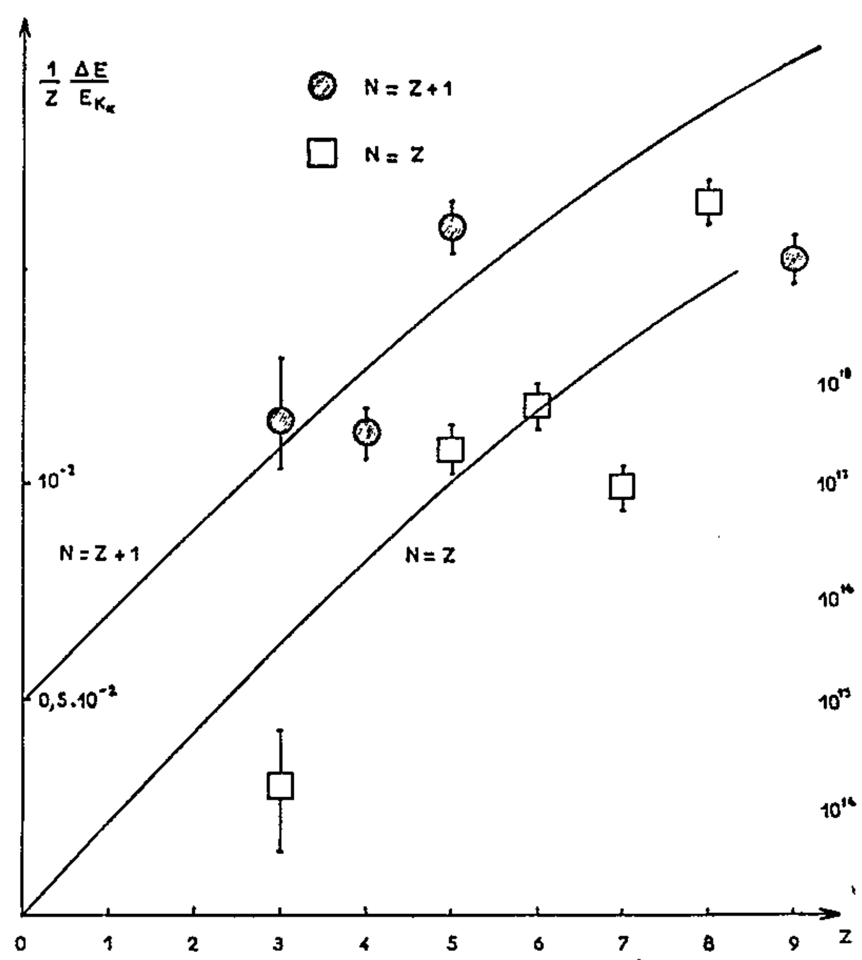


Fig. 1.

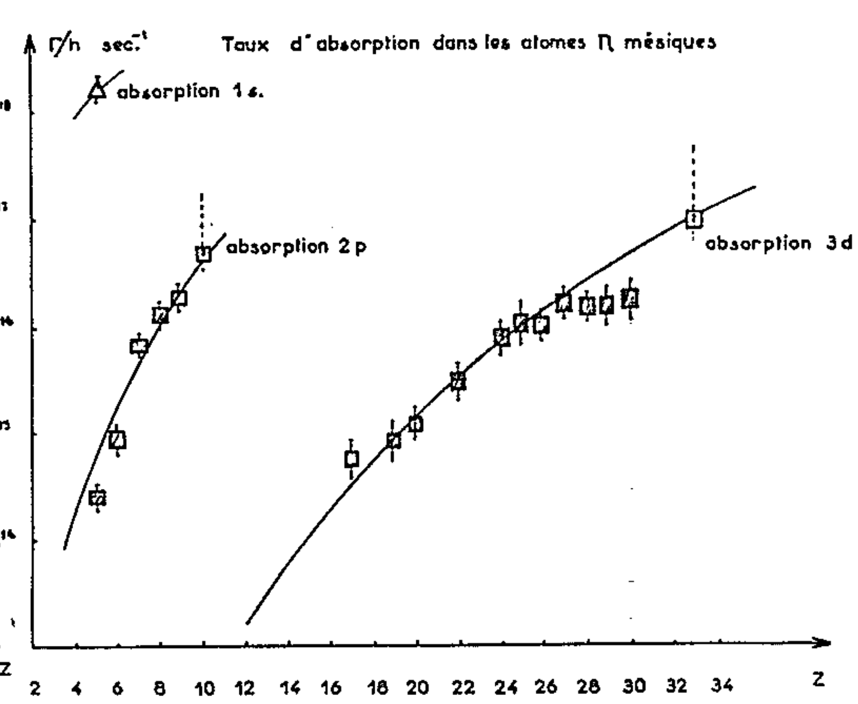


Fig. 2.

Fig. 1. — Déplacement relatif d'énergie de la raie K_α (divisé par Z) en fonction du nombre atomique Z (N est le nombre de neutrons). Points expérimentaux (2 *a*) et courbes calculées avec

$$\mathrm{Re}[V] = \left[80 - 530\frac{\vec{\tau}.\vec{T}}{A}\right]\rho \quad (\mathrm{MeV}).$$

Fig. 2. — Taux d'absorption des mésons dans les états 1 *s*, 2 *p*, 3 *d*. Points expérimentaux (2 *b*, 3, 4) et courbes calculées avec

$$\mathrm{Im}(V) = 300\rho^2 \quad (\mathrm{MeV}), \qquad \mathrm{Im}(\alpha_0) = 14\rho^2.$$

Détermination des paramètres du modèle optique. — Soit une orbite de Bohr mésique de nombres quantiques n_0 et l. Les mésons sont, de préférence, sur des orbites circulaires : $n_0 = l + 1$. L'énergie correspondante est E_0 pour une charge ponctuelle et sans interaction pion-noyau. L'influence du noyau se traduit par un déplacement ΔE de l'énergie, possédant une partie imaginaire qui reflète l'absorption. Nous avons calculé ΔE pour des noyaux à densité de nucléons constante; V et α sont alors constants dans le noyau.

Le méson est soumis à l'extérieur du noyau, $r > R$, au potentiel coulombien $-Ze^2/r$; à l'intérieur au potentiel coulombien d'une charge répartie $(Ze^2/2R)[-3+(r/R)^2]$ et au potentiel optique local V, sa masse est m_e. A l'intérieur, la solution de l'équation radiale φ_i :

$$\varphi_i \propto r^l \exp\left(-\frac{m_e\omega r}{2\hbar}\right) F\left[\frac{1}{4}\left(2l+3-\frac{\hbar^2 K^2}{m_e\omega}\right)\Big|\, 2l+3\,\Big|\, \frac{m_e\omega r^2}{\hbar}\right],$$

où F est la fonction hypergéométrique confluente,

$$\omega = \left(\frac{Ze^2}{m_e R^3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\right)K^2 = E - V + \frac{3}{2}\frac{Ze^2}{R}.$$

A l'extérieur, l'équation radiale a pour solution régulière à l'infini φ_e :

$$\varphi_e \propto r^l e^{-kr} U_2[l+1-n\,|\,2(l+1)\,|\,2kr],$$

où U_2 est la fonction de Whittaker; $\hbar^2k^2/2m = -E$; n est le nombre quantique principal pour la valeur perturbée E de l'énergie : $E = -me^4Z^2/(2\hbar^2n^2)$.

Le raccordement des dérivées logarithmiques à la surface nucléaire s'écrit

$$\frac{\partial}{\partial r}(\ln\varphi_e) = (1+\alpha)\frac{\partial}{\partial r}(\ln\varphi_i).$$

Cette condition diffère de celle écrite habituellement par le facteur $1+\alpha$ dû au changement de masse. Cette relation fait intervenir l'énergie et permet donc de déterminer E. La dépendance avec l'énergie étant complexe, nous avons fait un développement au premier ordre en ΔE :

$$\frac{\Delta E}{E_0}\left\{1+\frac{\alpha l}{2l+1}+2k_0R\left[1+\frac{\alpha}{2}(1-\delta_{l_0})\right]+\frac{2m}{\hbar^2}\frac{VR^2}{(2l+1)(2l+3)}\right\}$$
$$= \frac{(2k_0R)^{2l+2}}{(l+1)(2l+1)!}\left[-\frac{\alpha l}{k_0R}-\frac{2mVR}{\hbar^2k_0(2l+3)}-\frac{3}{(2l+3)(2l+5)}\right].$$

Ici k_0 est la valeur de k pour l'énergie non perturbée E_0. Cette formule provient d'un développement au deuxième ordre de la fonction hypergéométrique; nous avons omis d'écrire des termes dont la contribution totale ne dépasse pas, en principe, 10 % dans les noyaux les plus lourds pour lesquels existent des résultats expérimentaux. Les trois termes du crochet dans le membre de droite représentent respectivement l'effet de la masse effective (qui n'existe pas dans l'état s où la fonction d'onde mésique est quasi constante), du potentiel local et de la répartition des charges.

Lorsqu'on fait tendre le rayon nucléaire R vers zéro, on ne retrouve les résultats de la théorie des perturbations que pour l'état s où $\Delta E = \int \Psi^{\cdot *} V \Psi^{\cdot}\, d\tau$, $\Psi^{\cdot}$ étant la fonction d'onde mésique non perturbée, V le potentiel perturbateur. Pour $l \neq 0$, on trouve

$$\Delta E = \left(1+\frac{\alpha l}{2l+1}\right)^{-1}\int \Psi^{\cdot *} V \Psi^{\cdot}\, d\tau = \frac{\hbar^2}{2m}\alpha\left(1+\frac{\alpha l}{2l+1}\right)^{-1}\int_{\text{noyau}} \left|\vec{\nabla}\Psi^{\cdot}\right|^2 d\tau$$

(dans ce cas, l'effet de la masse effective domine lorsque $R \to 0$). Donc α est remplacé par $\alpha/[1+(\alpha l/2l+1)]$ et la théorie des perturbations ordinaire

n'est applicable qu'à condition de faire cette substitution. Ce changement provient de la modification de la valeur de la fonction d'onde dans le noyau, due à la masse effective; la fonction d'onde radiale dans le noyau est $C_0 r^l$ sans perturbation, Cr^l avec perturbation (r petit). A l'extérieur, la fonction d'onde radiale est modifiée par la perturbation de Ar^l à $Ar^l + Br^{-(l+1)}$. La continuité des fonctions d'onde et de leur dérivée à la surface nucléaire donne $C = C_0 [1 + (\alpha l/2l + 1)]^{-1}$.

Cet effet est analogue à l'effet Lorentz-Lorenz. Dans l'état p, α est ici remplacé par $\alpha/[1 + (\alpha/3)]$, alors que l'effet Lorentz-Lorenz remplace α par $\alpha/[1 - (\alpha/3)]$; la différence de signe provient du fait que, dans le second cas, on supprime une petite sphère du milieu actif alors qu'ici seule une petite sphère contribue. Les deux effets se compensent exactement : la combinaison des deux laisse α_0 inchangé comme le prévoit le théorème de Babinet. Dans l'état d, la compensation est presque complète; les deux effets combinés remplacent α_0 par $\alpha_0/[1 - (\alpha_0/15)] \neq \alpha_0$.

Dans l'état $1s$, ΔE ainsi calculé dépend peu de α et l'on peut ainsi déterminer le potentiel local : u d'après les déplacements d'énergie, v d'après le taux d'absorption. Dans les états p et d, ΔE dépend peu de V pour des noyaux légers : on peut donc déterminer α_0 indépendamment de V. Il n'y a pas à l'heure actuelle de mesure du déplacement d'énergie du niveau $2p$ qui permettra de déterminer a. L'existence d'atomes mésiques présente ainsi l'avantage de permettre la détermination séparée de chacun des paramètres du modèle optique, alors que des expériences de diffusion les font intervenir tous simultanément. Nous avons déterminé

$$V = \left[80 \pm 16 - (530 \pm 150)\,\frac{\vec{\tau}.\vec{T}}{A}\right]\rho - i(300 \pm 70)\,\rho^2 \quad (\text{MeV}),$$
$$\alpha_0 = \qquad ? \qquad\qquad - i(\;14 \pm \;4)\,\rho^2.$$

La valeur du potentiel local réel attendue d'après les longueurs de diffusion est $V = [52 \pm 20 - (530 \pm 30)\,\vec{\tau}.\vec{T}/A]\rho$ (MeV), bien compatible avec celle mesurée. Le calcul des parties imaginaires et leur comparaison avec celles mesurées est faite dans un autre article ([5]).

(*) Séance du 4 décembre 1963.
([1]) L. S. KISSLINGER, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 761.
([2]) M. STEARNS et M. B. STEARNS : *a. Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1534; *b. Ibid.*, 107, 1957, p. 1709.
([3]) D. WEST et E. F. BRADLEY, *Phil. Mag.*, 2, 1957, p. 957.
([4]) M. B. STEARNS, M. STEARNS et L. LEIPUNER, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 445.
([5]) M. ERICSON, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. .

(*Institut de Physique nucléaire de l'Université de Lyon.*)

THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ. — *Sur le terme de collision dans l'équation de Boltzmann d'un gaz. Application à la diffusion incohérente d'une onde électromagnétique par un plasma.* Note (*) de M. **Philippe Waldteufel**, transmise par M. Jean Coulomb.

On propose de traduire l'influence des collisions entre particules neutres et particules électrisées dans un plasma, par l'introduction dans l'équation d'évolution d'un gaz d'un terme phénoménologique, susceptible de rendre compte correctement du transfert de la quantité de mouvement. Le résultat obtenu est utilisé pour calculer le spectre de diffusion incohérente par un plasma dans lequel les collisions ne peuvent être négligées (basse ionosphère, plasmas de laboratoire).

On considère un plasma ayant un degré d'ionisation tel que les collisions entre particules électrisées puissent être totalement négligées, mais que les collisions entre particules neutres et particules électrisées ne puissent pas l'être. Une telle hypothèse couvre un vaste champ d'applications et est cohérente avec celle de la validité d'une équation de type Boltzmann.

L'équation de Boltzmann d'un ensemble de particules ionisées au sein d'un gaz s'écrit, en notations classiques :

$$(a) \qquad \frac{\partial n}{\partial t} + \bar{v}\frac{\partial n}{\partial \bar{r}} + \bar{\gamma}\frac{\partial n}{\partial \bar{v}} = \left.\frac{\partial n}{\partial t}\right|_{\text{coll.}}.$$

Lorsqu'on cherche à évaluer le terme $\partial n/\partial t|_{\text{coll.}}$ au moyen des opérateurs de collision, on se heurte à de grandes complications mathématiques. Pour éviter cet inconvénient, on peut se borner à introduire un terme « phénoménologique », dont la forme, sans être justifiée rigoureusement, décrit l'effet des collisions de façon vraisemblable.

C'est le principal objet de l'étude de P. L. Bhatnagar, E. P. Gross et M. Krook (1), où sont proposés plusieurs modèles tenant compte des collisions.

Plaçons-nous dans les conditions suivantes :

— le groupe de particules considéré possède une vitesse moyenne $\bar{q}_i$; la distribution des vitesses étant voisine d'une loi de Maxwell;

— les autres particules, en nombre beaucoup plus important, ont une distribution de Maxwell autour d'une vitesse moyenne $\bar{q}$.

Posons :

ν, fréquence de collision entre particules électrisées et particules neutres;

$n(\bar{r}, \bar{v}, t)$, densité numérique des particules considérées;

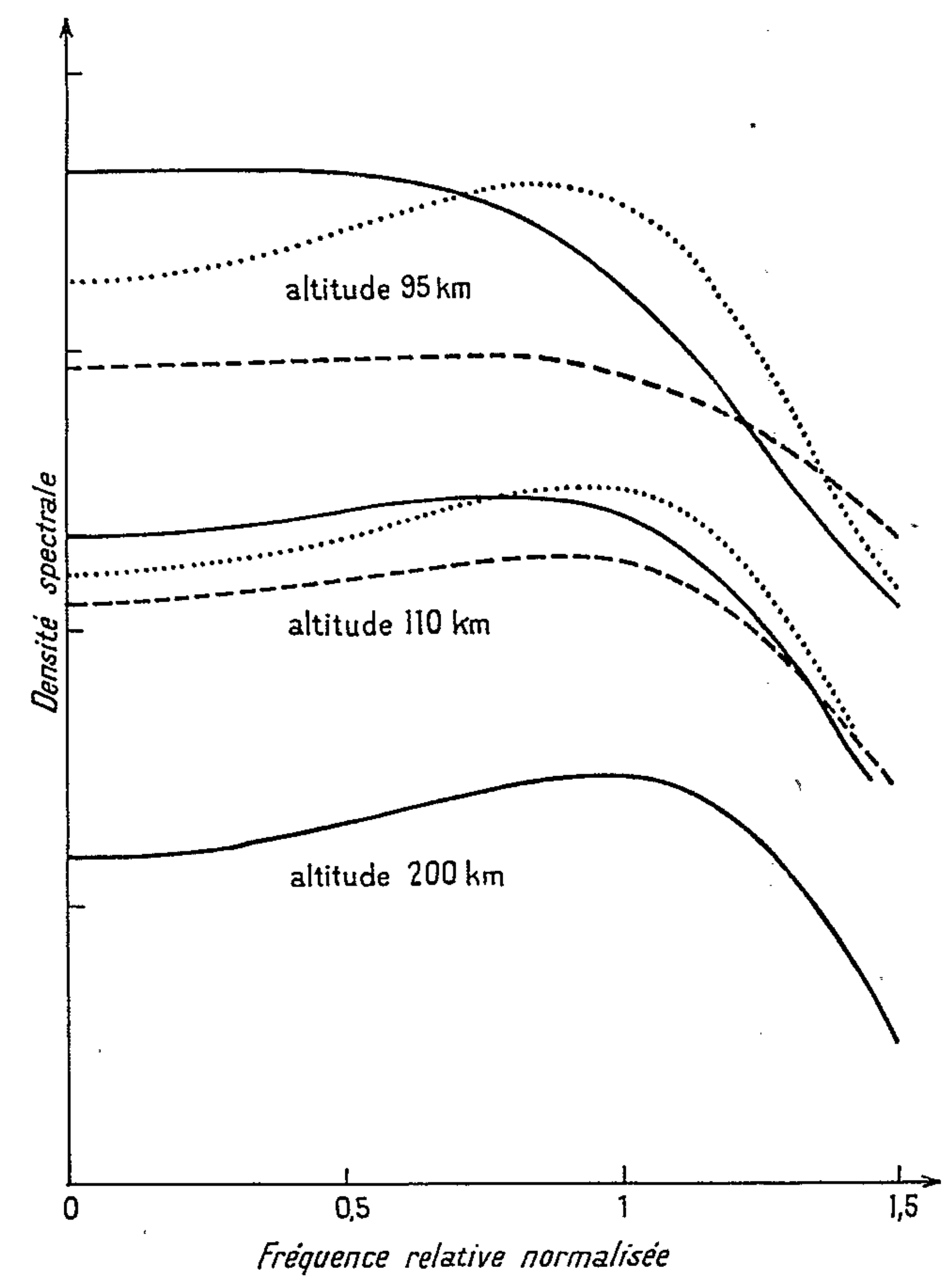
$n(\bar{r}, t)$, même densité, intégrée dans l'espace des vitesses;

F, distribution de Maxwell normalisée.

L'hypothèse de Bhatnagar et ses collaborateurs est alors que les collisions, dans l'extension en phase $\bar{r}$, $\bar{v}$, t, « absorbent » un nombre de particules proportionnel à ν et à $n(\bar{r}, \bar{v}, t)$, puis les « réémettent »

proportionnellement à ν, à $n(\bar{r}, t)$ et suivant une distribution maxwellienne. Une telle approximation a été utilisée par exemple par D. T. Farley et J. P. Dougherty ([3]).

Le terme de collision obtenu conserve le nombre des particules dans le temps et l'espace. Mais il n'est pas satisfaisant en ce qui concerne la quantité de mouvement; pour la traiter correctement, il faut introduire les vitesses moyennes, et représenter la « réémission » de particules comme maxwellienne à partir d'une vitesse non nulle.



Forme du spectre de diffusion incohérente par l'ionosphère, à diverses altitudes, pour diverses approximations du terme de collision,
En tireté : terme utilisé dans ([3]);
En trait plein : terme de relaxation ([2]);
En pointillé : terme (*c*).

Si l'on admet que les collisions intéressantes sont du type boule de billard, on trouve qu'il est correct de prendre comme vitesse centrale de réémission :

$$\bar{v}' = \frac{m\bar{q} + m_i \bar{q}_i}{m + m_i}, \qquad (b)$$

où m_i et m sont les masses des deux types de particules considérées.

On est alors conduit à choisir le terme de collision suivant :

$$(c)\qquad \left.\frac{\partial n}{\partial t}\right|_{\text{coll.}} = -\nu n(\bar{r}, \bar{v}, t) + \nu n(\bar{r}, t)\, F\left(\bar{v} - \frac{m\bar{q} + m_i\bar{q}_i}{m + m_i}\right).$$

Bhatnagar et ses collaborateurs ont traité le cas d'un plasma à un seul composant, et pour retrouver leur formule il faut faire $\bar{q} = \bar{q}_i$, $m = m_i$. Mais le fait de considérer une collision entre deux particules ionisées comme une interaction régie par un potentiel à saut brusque est discutable. L'assimilation à une telle interaction est beaucoup moins critiquable, en première approximation, pour une collision du type que nous considérons, où le potentiel est à variation beaucoup plus rapide (de l'ordre de r^{-5}).

Un cas intéressant d'application est celui d'un faisceau de particules présentant une vitesse initiale moyenne importante par rapport au milieu neutre; le terme proposé est alors susceptible de rendre compte de l'évolution du gaz d'une manière satisfaisante.

Un autre cas, intéressant plus directement l'auteur, est celui de la diffusion incohérente d'une onde électromagnétique par l'ionosphère. Le spectre de diffusion, calculé en utilisant le terme (*c*) par résolution de l'équation de Boltzmann suivant la méthode d'Hagfors [2] présente, par rapport aux spectres obtenus en tenant compte des collisions d'une manière moins précise, une différence notable, surtout lorsque les paramètres choisis ont une valeur vraisemblable pour la basse ionosphère (*fig.*). Il est probable que l'expérience de diffusion incohérente, en cours de réalisation [4], apportera des éléments permettant de juger de la validité d'une telle représentation des collisions.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) Bhatnagar, Gross et Krook, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 3.

(2) Hagfors, *J. Geoph. Res.*, 66, 1961, p. 9.

(3) Dougherty et Farley, *Proc. I. R. E. U. R. S. I. Convention*, Washington, 1963 (sous presse).

(4) Au C. N. E. T., sur contrat du C. N. E. S.

(*Centre National d'Études des Télécommunications, Département C.D.S., Issy-les-Moulineaux, Seine.*)

MAGNÉTISME. — *Théorie de l'antiferromagnétisme d'un système de spins* $S = 1/2$ *à deux sous-réseaux couplés entre eux par des interactions d'échange.* Note (*) de MM. **Joseph Seiden** et **Maurice Papoular**, présentée par M. Louis de Broglie.

On développe une théorie de l'antiferromagnétisme permettant d'obtenir jusqu'au voisinage de la température de Néel les corrélations de spins qui interviennent dans les problèmes de diffusion magnétique de neutrons et de phonons. La méthode que nous suivrons est une extension de celle que l'un d'entre nous a introduite récemment dans la théorie du ferromagnétisme (1).

1. Nous considérons un système de N spins $\vec{S}_1, \vec{S}_2, \ldots, \vec{S}_{N/2}, \vec{s}_1, \vec{s}_2, \ldots, \vec{s}_{N/2}$, Les $\vec{S}$ et $\vec{s}$ sont respectivement situés sur deux sous-réseaux « équivalents ». L'hamiltonien est

$$\mathcal{H} = 2\mathrm{J}\sum_{i,j}\vec{S}_i.\vec{s}_j. \tag{1}$$

On supposera que seules interviennent dans $\mathcal{H}$ les interactions entre plus proches voisins et que les plus proches voisins d'un spin $\vec{S}$ sont des spins $\vec{s}$ et inversement.

La transformation classique de Holstein et Primakoff (2) permet de passer des opérateurs de spins aux opérateurs de création et d'annihilation a_i^*, a_i, b_j^*, b_j. Dans l'hamiltonien ainsi transformé nous conserverons tous les termes en a, a^*, b, b^* jusqu'au second ordre inclus. Dans les termes d'ordre supérieur (que néglige la théorie des ondes de spin) nous faisons la substitution

$$a_i^* a_i = b_j^* b_j = \alpha n; \qquad n = \mathrm{S} - \langle \mathrm{S}^z \rangle = \mathrm{S} + \langle s^z \rangle, \tag{2}$$

la constante α devant être déterminée par la suite.

Une transformation canonique, comportant un paramètre $\theta_{\vec{k}}$ permet alors de diagonaliser $\mathcal{H}$ à condition de choisir :

$$\mathrm{th}\, 2\theta_{\vec{k}} = -\gamma_{\vec{k}}; \qquad \gamma_{\vec{k}} = \frac{1}{z}\sum_{\vec{\delta}} e^{i\vec{k}.\vec{\delta}}, \tag{3}$$

z, nombre de plus proches voisins d'un spin $(\vec{S}$ ou $\vec{s})$; $\vec{\delta}$, rayon vecteur entre un spin et ses plus proches voisins. L'hamiltonien prend alors la forme

$$\mathcal{H}(\mathrm{T}) = \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_{\vec{k}}(\mathrm{T})\left[\alpha_{\vec{k}}^*\alpha_{\vec{k}} + \frac{1}{2} + \beta_{\vec{k}}^*\beta_{\vec{k}} + \frac{1}{2}\right] - \mathrm{NJS}z\left[1 - \frac{\alpha n}{2\mathrm{S}}\right] - \mathrm{NJS}^2 z, \tag{4}$$

avec

$$\hbar\omega_{\vec{k}}(\mathrm{T}) = 2\mathrm{JS}z\left[1 - \frac{\alpha n}{2\mathrm{S}}\right]\sqrt{1 - \gamma_{\vec{k}}^2}. \tag{5}$$

Les sommes sur $\vec{k}$ portent sur la première zone de Brillouin relative à un sous-réseau. α_k^*, β_k^* sont des opérateurs de création, α_k, β_k sont des opérateurs d'annihilation d'un quantum (5) et vérifient les règles de commutation $[\alpha_k, \alpha_k^*] = [\beta_k, \beta_k^*] = 1$, tous les autres commutateurs étant nuls. Dans le domaine des ondes de spin (4) et (5) redonnent les résultats classiques correspondants.

2. *Choix de α et définition des opérateurs de spin.* — α est déterminé de façon à ce que, à la température de Néel T_N, où $n = S$, l'introduction d'une déviation de spin supplémentaire ne modifie pas la valeur de l'énergie moyenne. D'où $\alpha = 2$, d'après (5). Nous verrons à la fin de cette étude qu'il faut prendre $\alpha \equiv 2$ dans tout le domaine de température $0 < T < T_N$.

Notre méthode consiste maintenant à redéfinir les opérateurs de spin à partir des expressions correspondantes de Holstein et Primakoff. (Dans tout ce qui suit, la notation $\vec{k}$, $\vec{R}$, ... sera remplacée par k, R, ... pour alléger l'écriture.)

$$(6)\quad \begin{cases} S_i^+ = \sqrt{2S}\sqrt{1-\dfrac{n}{S}}\sqrt{\dfrac{2}{N}}\displaystyle\sum_k e^{-ikR_i}[\alpha_k \operatorname{ch}\theta_k + \beta_k^* \operatorname{sh}\theta_k]; \\ S_i^- = \sqrt{2S}\sqrt{1-\dfrac{n}{S}}\sqrt{\dfrac{2}{N}}\displaystyle\sum_k e^{ikR_i}[\alpha_k^* \operatorname{ch}\theta_k + \beta_k \operatorname{sh}\theta_k]; \\ S_i^z = \quad S - 2S\left(1-\dfrac{n}{S}\right)\dfrac{2}{N}\displaystyle\sum_{k,k'} e^{i(k-k')R_i}[\alpha_k^* \operatorname{ch}\theta_k + \beta_k \operatorname{sh}\theta_k][\alpha_{k'} \operatorname{ch}\theta_{k'} + \beta_{k'}^* \operatorname{sh}\theta_{k'}]; \\ s_j^+ = \sqrt{2S}\sqrt{1-\dfrac{n}{S}}\sqrt{\dfrac{2}{N}}\displaystyle\sum_k e^{-ikR_j}[\alpha_k \operatorname{sh}\theta_k + \beta_k^* \operatorname{ch}\theta_k]; \\ s_j^- = \sqrt{2S}\sqrt{1-\dfrac{n}{S}}\sqrt{\dfrac{2}{N}}\displaystyle\sum_k e^{ikR_j}[\alpha_k^* \operatorname{sh}\theta_k + \beta_k \operatorname{ch}\theta_k]; \\ s_j^z = -S + 2S\left(1-\dfrac{n}{S}\right)\dfrac{2}{N}\displaystyle\sum_{k,k'} e^{i(k-k')R_j}[\alpha_{k'} \operatorname{sh}\theta_{k'} + \beta_{k'}^* \operatorname{ch}\theta_{k'}][\alpha_k^* \operatorname{sh}\theta_k + \beta_k \operatorname{ch}\theta_k]. \end{cases}$$

Nous avons utilisé, pour exprimer S^z et s^z, les identités

$$(7)\qquad S^z = S - S^- S^+, \qquad s^z = -S + s^+ s^-,$$

valables dans le cas étudié ici : $S = 1/2$.

A partir de (2) et (6) et de la définition

$$(8)\qquad \langle \sigma \rangle = \frac{\operatorname{Trace}\left[e^{-\frac{\mathcal{H}}{KT}}\sigma\right]}{\operatorname{Trace}\left[e^{-\frac{\mathcal{H}}{KT}}\right]},$$

on voit que n est solution de l'équation implicite

$$(9)\qquad \frac{n}{1-\dfrac{n}{S}} = \frac{2}{N}\frac{V}{(2\pi)^3}\int dk\left[\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{KT}}-1}\,\frac{1}{\sqrt{1-\gamma_k^2}} + \frac{1}{2}\,\frac{1-\sqrt{1-\gamma_k^2}}{\sqrt{1-\gamma_k^2}}\right]$$

V étant le volume du cristal. En particulier, dans l'état fondamental, la déviation « résiduelle » de spin, n_0, est donnée par

$$\frac{n_0}{1-\frac{n_0}{S}}=\frac{2}{N}\frac{V}{(2\pi)^3}\int dk\,\frac{1}{2}\,\frac{1-\sqrt{1-\gamma_k^2}}{\sqrt{1-\gamma_k^2}}.$$

3. *Température de Néel.* — Au voisinage de T_N, $\hbar\omega_k$ tend vers zéro comme $1-n/S$ quel que soit k. L'équation (9) donne donc directement l'expression de T_N :

$$\frac{KT_N}{2Jz}=\frac{1}{4}\,\frac{1}{\frac{2}{N}\frac{V}{(2\pi)^3}\int\frac{dk}{1-\gamma_k^2}}. \tag{10}$$

Les valeurs numériques obtenues pour un réseau cubique simple et pour un réseau cubique centré, recoupent les résultats obtenus par Li ([3]) et par Oguchi et Obata ([4]) dans le cadre de la méthode de Bethe-Peierls. La formule (10) se généralise aisément à S quelconque. En effet l'identité

$$\langle S^z\rangle=S(S+1)-\langle(S^z)^2\rangle-\langle S^-S^+\rangle,$$

donne, pour $T=T_N$:

$$\frac{KT_N}{2Jz}=\frac{S(S+1)}{3}\,\frac{1}{\frac{2}{N}\frac{V}{(2\pi)^3}\int\frac{dk}{1-\gamma_k^2}} \tag{11}$$

puisque (4) et (5) ainsi que les expressions de définition de S^+ et S^- sont valables quel que soit S, et que, au point de Néel, $\langle(S^z)^2\rangle$ est égal à $S(S+1)/3$.

La formule (11) est identique à celle que Oguchi et Honma ([5]) ont obtenue par une méthode de fonctions de Green.

4. *Corrélations de spin.* — Pour les obtenir il faut récrire les opérateurs (6) en représentation de Heisenberg, utilisant les relations

$$\alpha_k^*(t)=e^{i\omega_k t}\alpha_k^*,\qquad \alpha_k(t)=e^{-i\omega_k t}\alpha_k,\qquad \beta_k^*(t)=e^{i\omega_k t}\beta_k^*,\qquad \beta_k(t)=e^{-i\omega_k t}\beta_k. \tag{12}$$

En appliquant la définition (8), on trouve finalement [avec $\langle n_k\rangle=\langle\alpha_k^*\alpha_k\rangle=\langle\beta_k^*\beta_k\rangle=(e^{\hbar\omega_k/KT}-1)^{-1}$] :

$$\langle S^+(R,t)\,S^+(0,0)\rangle=\langle S^-(R,t)\,S^-(0,0)\rangle$$
$$=\langle S^+(R,t)\,S^z(0,0)\rangle=\langle S^-(R,t)\,S^z(0,0)\rangle=0. \tag{13}$$

$$\langle S^+(R,t)\,S^-(0,0)\rangle$$
$$=\left(1-\frac{n}{S}\right)\frac{2}{N}\frac{V}{(2\pi)^3}\int dk\,e^{-ikR}[\langle n_k\rangle(e^{-i\omega_k t}\operatorname{ch}^2\theta_k+e^{i\omega_k t}\operatorname{sh}^2\theta_k)+e^{-i\omega_k t}\operatorname{ch}^2\theta_k], \tag{14}$$

$$\langle S^-(R,t)\,S^+(0,0)\rangle$$
$$=\left(1-\frac{n}{S}\right)\frac{2}{N}\frac{V}{(2\pi)^3}\int dk\,e^{ikR}[\langle n_k\rangle(e^{i\omega_k t}\operatorname{ch}^2\theta_k+e^{-i\omega_k t}\operatorname{sh}^2\theta_k)+e^{-i\omega_k t}\operatorname{sh}^2\theta_k], \tag{15}$$

$$(16)\quad \langle S^z(R, t)\, S^z(o, o) \rangle$$
$$= \langle S^z \rangle^2 + \left[\left(1 - \frac{n}{S} \right) \frac{2}{N} \frac{V}{(2\pi)^3} \right]^2 \int dk \int dk'$$
$$\times \{ \langle n_k \rangle \langle n_{k'} + 1 \rangle e^{i(\omega_k - \omega_{k'})t} [e^{i(k-k')R} \operatorname{ch}^2 \theta_k \operatorname{ch}^2 \theta_{k'} + e^{-i(k-k')R} \operatorname{sh}^2 \theta_k \operatorname{sh}^2 \theta_{k'}]$$
$$+ e^{i(k-k')R} [e^{i(\omega_k + \omega_{k'})t} \langle n_k \rangle \langle n_{k'} \rangle \operatorname{ch}^2 \theta_k \operatorname{sh}^2 \theta_{k'}$$
$$+ e^{-i(\omega_k + \omega_{k'})t} \langle n_k + 1 \rangle \langle n_{k'} + 1 \rangle \operatorname{sh}^2 \theta_k \operatorname{ch}^2 \theta_{k'}] \},$$

$$(17)\quad \langle S^+(R, t)\, s^+(o, o) \rangle = \langle S^-(R, t)\, s^-(o, o) \rangle$$
$$= \langle S^+(R, t)\, s^z(o, o) \rangle = \langle S^-(R, t)\, s^z(o, o) \rangle = 0.$$

$$(18)\quad \langle S^+(R, t)\, s^-(o, o) \rangle = \langle s^+(R, t)\, S^-(o, o) \rangle$$
$$= \left(1 - \frac{n}{S} \right) \frac{2}{N} \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk\, e^{-ikR} \left[\frac{1}{2} e^{-i\omega_k t} + \langle n_k \rangle \cos \omega_k t \right] \operatorname{sh} 2\theta_k,$$

$$(19)\quad \langle S^-(R, t)\, s^+(o, o) \rangle$$
$$= \langle s^-(R, t)\, S^+(o, o) \rangle = \left(1 - \frac{n}{S} \right) \frac{2}{N} \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk\, e^{ikR}$$
$$\times \left[\frac{1}{2} e^{-i\omega_k t} + \langle n_k \rangle \cos \omega_k t \right] \operatorname{sh} 2\theta_k = \langle S^+(R, t)\, s^-(o, o) \rangle,$$

$$(20)\quad \langle S^z(R, t)\, s^z(o, o) \rangle = \langle S^z \rangle \langle s^z \rangle - \left[\left(1 - \frac{n}{S} \right) \frac{2}{N} \frac{V}{(2\pi)^3} \right]^2 \int dk \int dk'$$
$$\times \Big\{ \langle n_k \rangle \langle n_{k'} + 1 \rangle e^{i(\omega_k - \omega_{k'})t} \frac{1}{2} \operatorname{sh} 2\theta_k \operatorname{sh} 2\theta_{k'} \cos (k - k') R$$
$$+ \frac{1}{4} \operatorname{sh} 2\theta_k \operatorname{sh} 2\theta_{k'}\, e^{i(k-k')R} [\langle n_k \rangle \langle n_{k'} \rangle e^{i(\omega_k + \omega_{k'})t}$$
$$+ \langle n_k + 1 \rangle \langle n_{k'} + 1 \rangle e^{-i(\omega_k + \omega_{k'})t}] \Big\}.$$

On peut voir sur ces expressions que les temps de corrélation des différentes moyennes (temps de régression des fluctuations spontanées) tendent vers l'infini lorsque la température tend vers T_N. On peut vérifier aussi à l'aide de (16), que $\langle (S^z)^2 \rangle = \langle (s^z)^2 \rangle = 1/4$; ce résultat justifie définitivement le choix : $\alpha \equiv 2$. Enfin, à cause de (2) les corrélations obtenues ici cessent d'être valables au voisinage immédiat du point de Néel où les fluctuations de l'aimantation deviennent de l'ordre de sa valeur moyenne.

Dans un prochain travail, ces résultats seront étendus au cas où un champ magnétique extérieur est appliqué à l'échantillon, et l'on tiendra compte des interactions spin-spin anisotropes.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) J. Seiden, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 76.
(2) T. Holstein et H. Primakoff, *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 1098.
(3) Y. Y. Li, *Phys., Rev.* 84, 1951, p. 721.
(4) T. Oguchi et Y. Obata, *Progress. Theor. Phys.*, 9, 1953, p. 359.
(5) T. Oguchi et A. Honma, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 1153.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay*, *Seine-et-Oise*.)

OPTIQUE. — *Sur des interférences avec grande différence de marche obtenues avec un laser à gaz.* Note (*) de MM. **Richard Grudzinski** et **Michel Paillette**, transmise par M. Maurice Ponte.

Dans le but de préciser les limitations du temps de cohérence temporelle dues aux conditions d'utilisation pratiques d'un laser à gaz, nous avons réalisé un interféromètre du type Michelson (*fig.*).

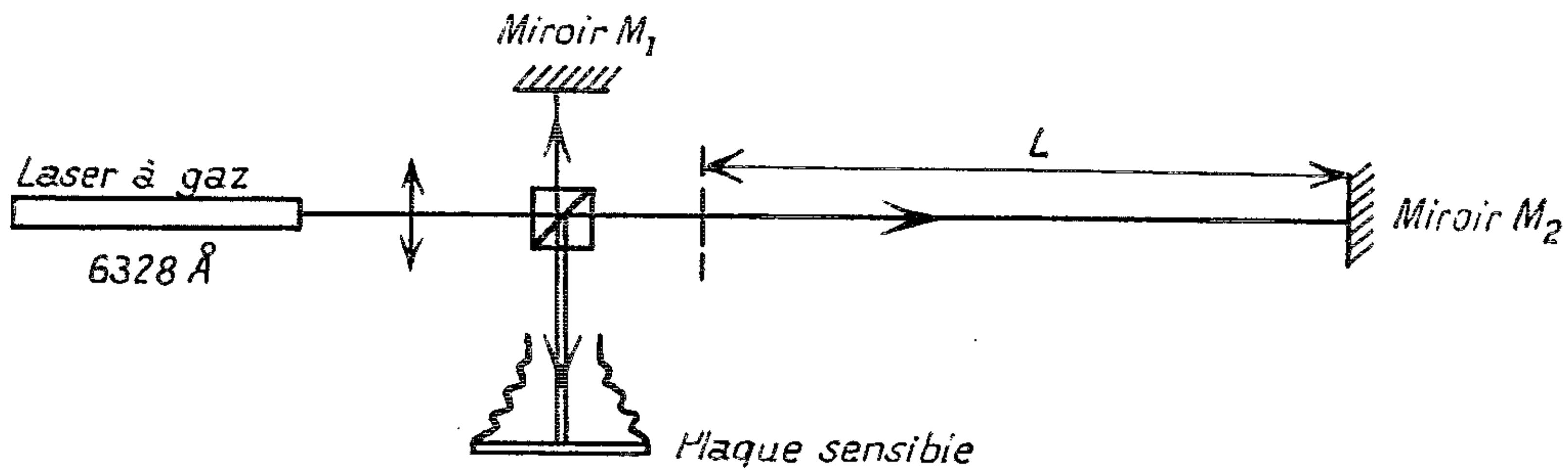


Fig. 1.

Les photographies *a* et *b* montrent les franges d'interférences obtenues pour des distances L de 3 et 100 m respectivement (ordres d'interférence : $9,5.10^6$ et $3,1.10^8$). [K. F. Nefflen, T. R. Lawrence et T. M. Klucher ont obtenu des franges à 4,5 m avec un laser à 1,153 μ (1).]

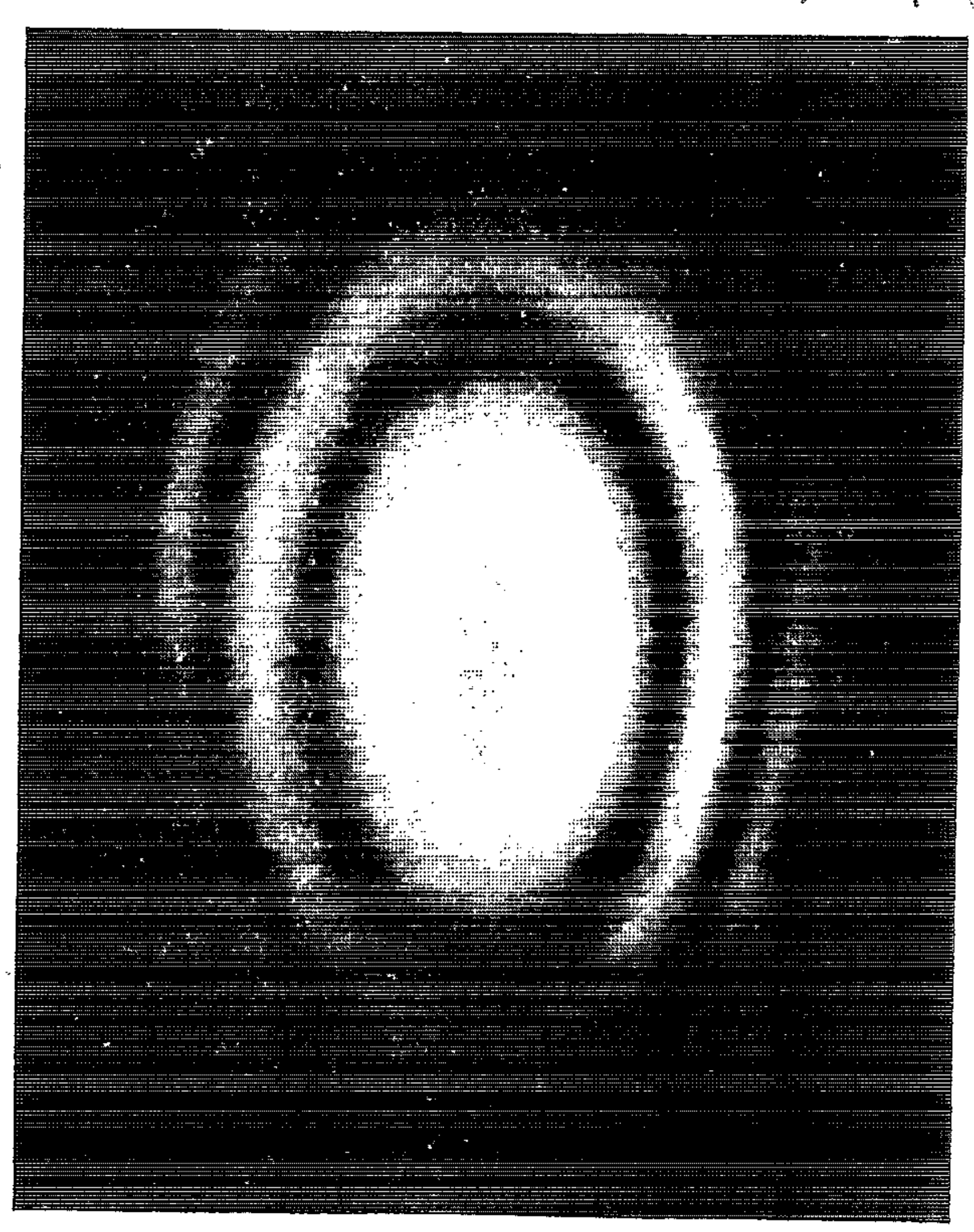


Photo *a*

Les franges observées à l'oscilloscope avec un photomultiplicateur muni d'un diaphragme ont montré que le rapport I_{max}/I_{min} était supérieur à 10 dans les deux cas.

Les périodes de fluctuation moyenne des franges étaient de :

— 10 s pour le montage à 3 m (poutre avec suspension);

— 0,2 s pour le montage à 100 m (miroirs placés directement sur le sol).

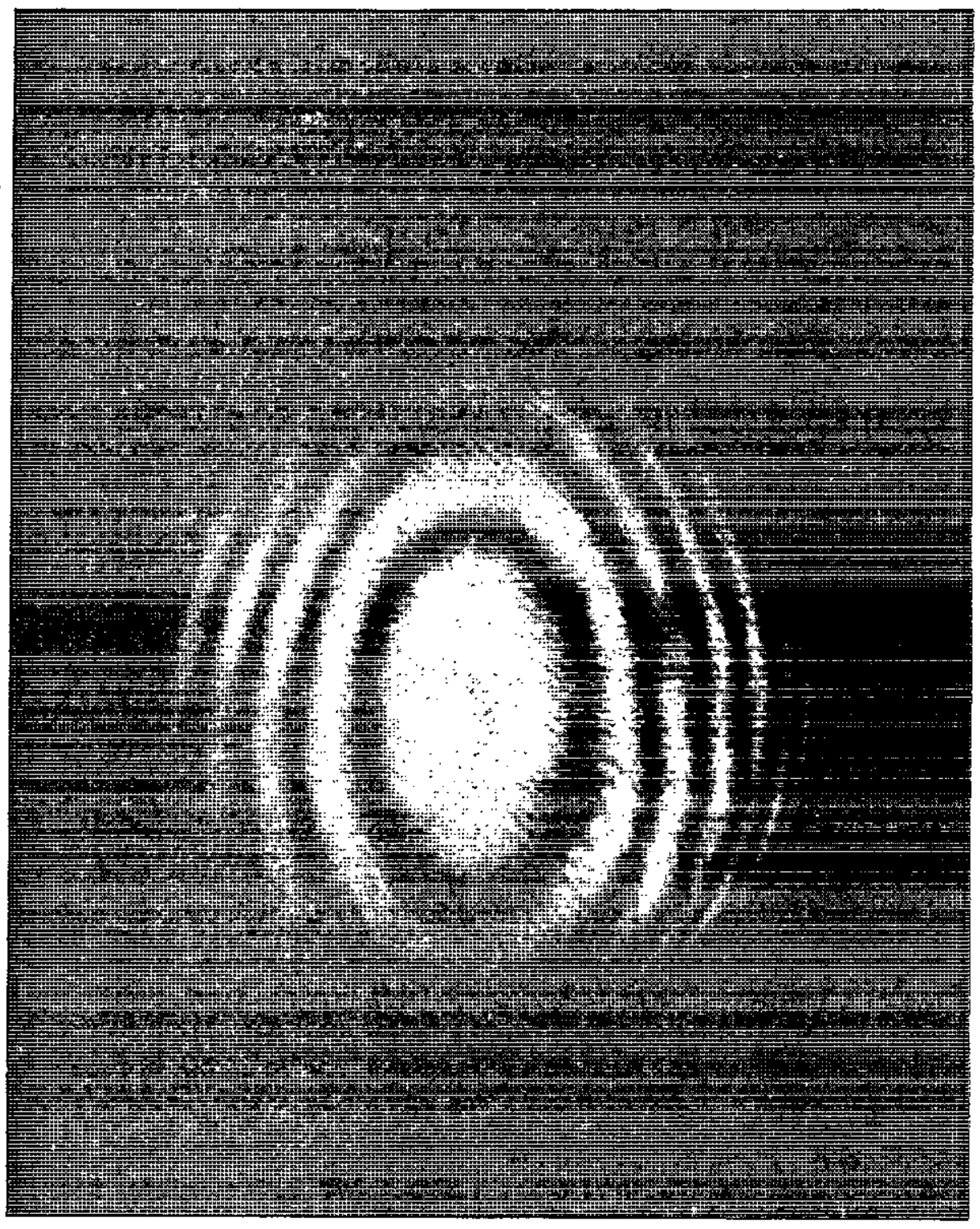


Photo *b*

La première période correspond aux fluctuations d'indice de l'air. La période plus courte aux vibrations mécaniques transmises par le sol.

Ces photographies ont été obtenues avec un laser fonctionnant sur le mode longitudinal (o, o, *n*), à puissance très réduite pour avoir un seul mode longitudinal. On a noté, à puissance plus élevée, un brouillage des franges dû à la superposition des modes. Nous avons aussi observé un battement très rapide dans le cas où les deux faisceaux renvoyés par M_1 et M_2 repassaient, au retour, exactement dans l'axe du laser, c'est-à-dire dans de bonnes conditions de couplage entre la cavité laser et l'interféromètre.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) K. F. NEFFLEN, T. R. LAWRENCE et T. M. KLUCHER, *N. B. S. J. Opt. Soc. Amer.*, 53, 1963, p. 394.

(Laboratoire de la C. S. F., Corbeville par Orsay, Seine-et-Oise.)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Émission stimulée de nouvelles transitions infrarouges du néon.* Note (*) de MM. **Roger der Agobian, Jean-Louis Otto, Rolland Echard** et **Roland Cagnard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Poursuivant l'analyse spectrale du rayonnement émis par un laser à gaz avec un spectrophotomètre à réseau, nous avons pu observer une émission stimulée pour quatre nouvelles transitions du néon.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons présenté les premiers résultats obtenus en analysant le spectre d'émission d'un laser à gaz. Cette étude a été poursuivie en adjoignant à notre dispositif expérimental un spectrophotomètre à réseau. Ce nouvel élément a permis d'accroître notablement la résolution spectrale ainsi que la précision des déterminations. Les gaz utilisés ont été essentiellement l'hélium, le néon et leur mélange dans des proportions variées.

Une première phase de l'utilisation du spectrophotomètre à réseau nous a permis, d'une part, de confirmer la validité des transitions proposées dans la Note précédente, d'autre part, de mesurer avec précision la quasi-totalité des transitions stimulées du mélange He-Ne rapportées jusqu'à

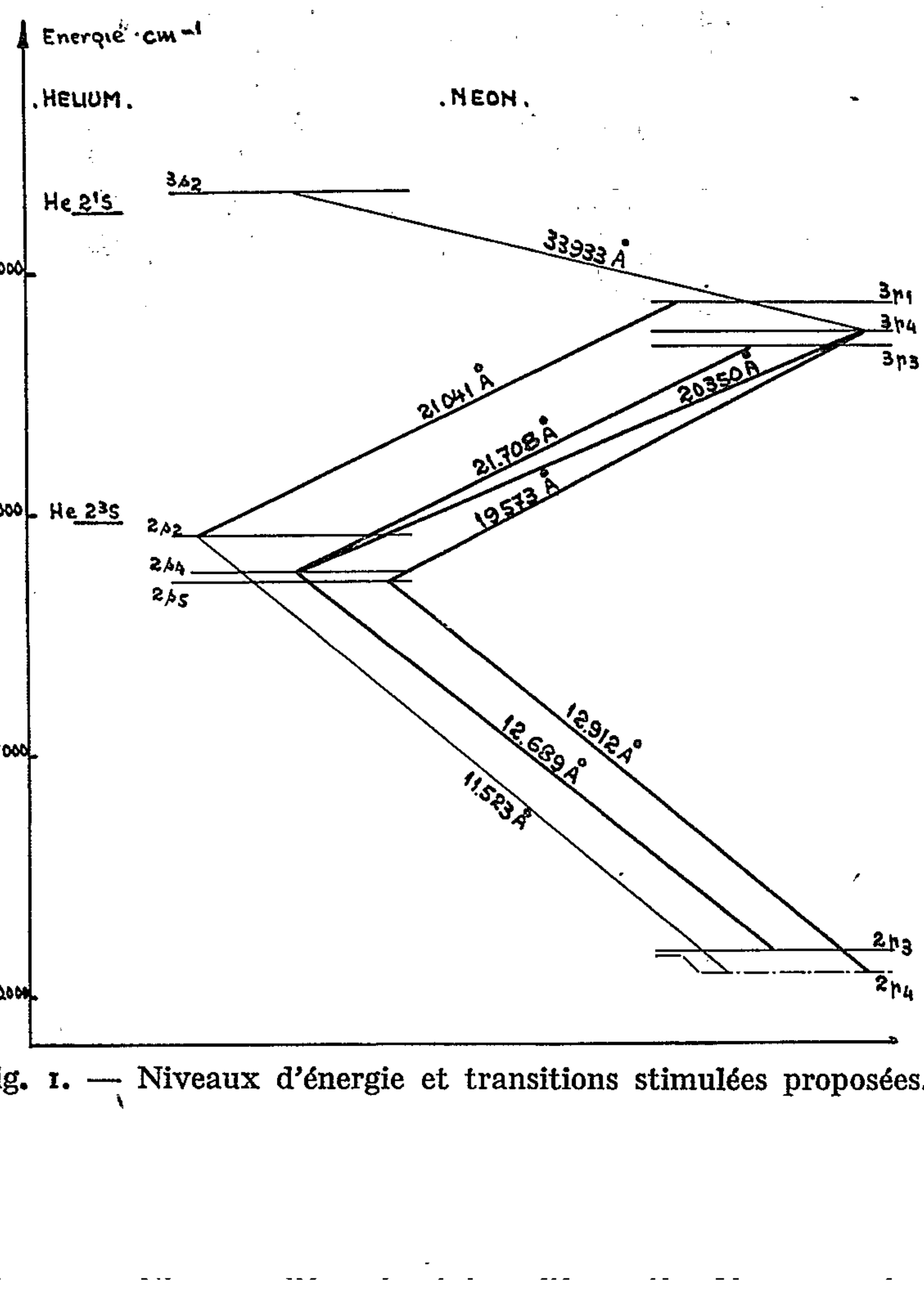


Fig. 1. — **Niveaux d'énergie et transitions stimulées proposées.**

présent par différents auteurs [(2)] à (5)] et notamment les transitions *f-d* du néon (6) que le spectrographe à prisme ne nous avait pas permis de séparer complètement.

Poursuivant ensuite l'exploration détaillée du mélange He-Ne, nous avons pu observer quatre nouvelles transitions en émission stimulée (*fig.* 1).

Le tableau I donne quelques caractéristiques de ces raies.

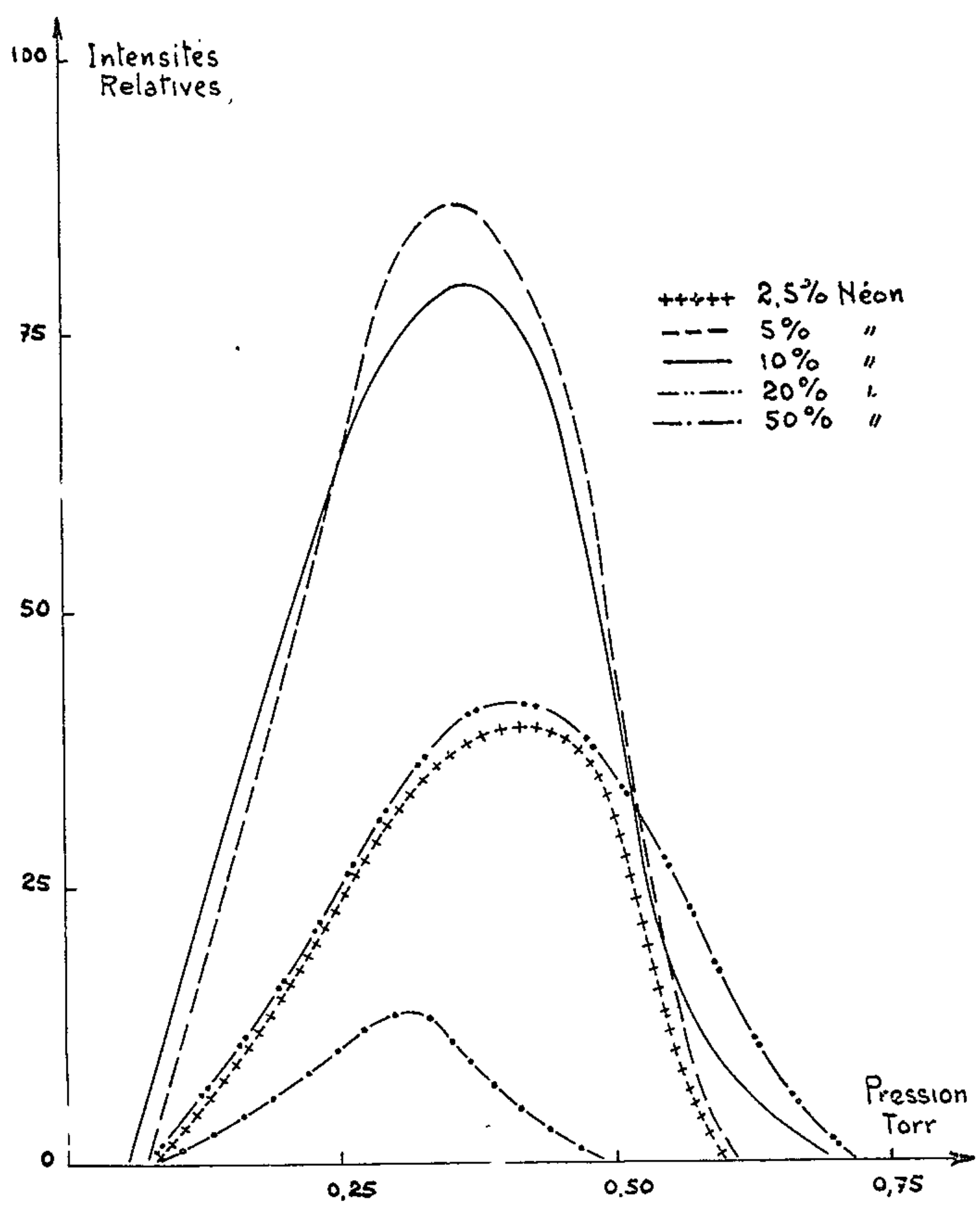


Fig. 2. — Intensité de la raie 19 573 Å du néon.

TABLEAU I.

Gaz.	P optimale (torr) He.	Ne.	Transition proposée.	Longueur d'onde mesurée $\lambda_{(air)}$.	Nombre d'ondes (cm⁻¹) expér.	calc.
He-Ne......	0,7	0,07	$2p_4 - 2s_5$	12 912,0	7 742,41	7 742,60
He-Ne......	0,4	0,02	$2s_5 - 3p_4$	19 573,1	5 107,52	5 107,51
He-Ne......	0	0,1	$2s_2 - 3p_1$	21 040,8	4 751,25	4 751,29
He-Ne......	0	0,05	$2s_4 - 3p_3$	21 708,6	4 605,1	4 605,33

La transition de $\lambda = 12\,912$ Å fait partie du groupe $2p - 2s$. Cette raie a été obtenue dans des limites assez étroites quant à la pression et à la composition du mélange. Il faut probablement en voir la raison dans le fait que son niveau supérieur est des quatre niveaux $2s$ le plus éloigné du niveau 2^3S de l'hélium; de plus, son niveau inférieur est le même que

celui de la transition de $\lambda = 11\,523$ Å particulièrement intense. Cette nouvelle raie porte à 15 le nombre de transitions $2p - 2s$ présentant une émission stimulée. Le tableau II précise cette situation et montre qu'il existe encore 15 transitions permises pour lesquelles aucune émission stimulée n'a été signalée.

TABLEAU II.

	$2p_1$.	$2p_2$.	$2p_3$.	$2p_4$.	$2p_5$.	$2p_6$.	$2p_7$.	$2p_8$.	$2p_9$.	$2p_{10}$.
$2s_2$...	15 231	11 767	11 602	11 523	11 409	10 844			×	
$2s_3$...	×	11 986	×	×	11 614	×	10 798	×	×	
$2s_4$...	×		**12 689**					11 143	×	
$2s_5$...			×	**12 912**		12 066		11 390	11 177	

Les deux raies en chiffres gras ont été mises en évidence par les auteurs de la présente Note.

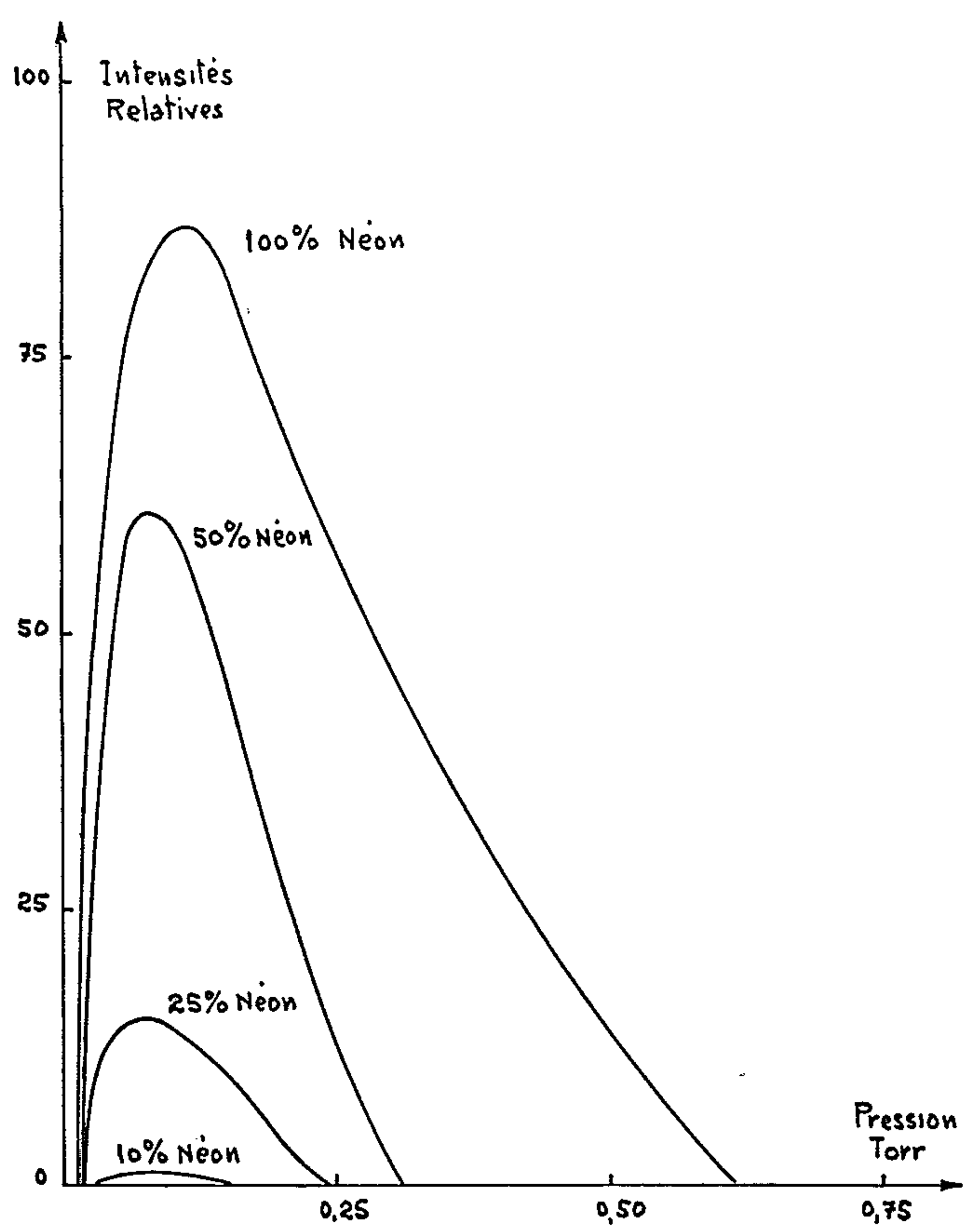


Fig. 3. — Intensité de la raie 21 041 Å du néon.

La transition $2s_5 - 3p_4$ ($\lambda = 19\,573$ Å) a pour niveau inférieur le niveau supérieur de la transition que nous venons de décrire. De plus, elle est reliée par son niveau supérieur à la raie 33 933 Å, dont le coefficient d'amplification est particulièrement élevé. Cette situation est analogue à celle que nous avions précédemment signalée [1] pour les raies 33 933,

20 350 et 12 689 Å. La figure 2 représente les variations d'intensité de cette raie avec la pression pour différentes proportions du mélange.

Les deux dernières raies du tableau I présentent leur maximum d'intensité dans le néon pur comme le montre la figure 3 (relative à la raie $\lambda = 21\,041$ Å). Ces résultats peuvent s'expliquer : la raie à 21 041 Å a son niveau inférieur ($2s_2$) peuplé, à partir du niveau métastable 2^3S de l'hélium par des collisions de seconde espèce. La raie à 21 708 Å a son niveau inférieur ($2s_4$) peuplé d'une part suivant le même processus et, d'autre part, par l'intermédiaire de la raie à 20 350 Å.

Les quatre raies étudiées ici ont été observées dans le spectre de fluorescence du néon [(7), (8)].

Nous avons en outre pu observer dans le néon pur l'émission stimulée des raies de $\lambda = 11\,767$ et 12 689 Å. A notre connaissance, ont été seulement signalées dans cette région du spectre les raies à 11 523 et 21 019 Å. Cependant, avec notre dispositif expérimental, nous n'avons jamais pu mettre en évidence l'émission stimulée de cette dernière raie découverte par Patel et coll. (9).

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) R. CAGNARD, R. DER AGOBIAN, R. ECHARD et J. L. OTTO, *Comptes rendus*, 273, 1963, p. 1044.

(2) A. JAVAN, W. R. BENNETT Jr et D. R. HERRIOTT, *Phys. Rev. Let.*, 6, 1961, p. 106.

(3) R. A. MAC FARLANE, C. K. N. PATEL, W. R. BENNETT Jr et W. L. FAUST, *Proc. Inst. Rad. Engrs*, 50, 1962, p. 2111.

(4) J. D. RIGDEN et A. D. WHITE, *Proc. Inst. Rad. Engrs*, 51, 1963, p. 943.

(5) R. A. MAC FARLANE, W. L. FAUST, C. K. N. PATEL et C. G. B. GARRETT, *IIIe Congrès international d'Électronique quantique*, Paris, 11-15 février 1963.

(6) R. A. MAC FARLANE, W. L. FAUST et C. K. N. PATEL, *Proc. Inst. E. E. E.*, 51, 1963, p. 468.

(7) J. D. HARDY, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 2166.

(8) G. HEPNER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1142.

(9) C. K. N. PATEL, W. R. BENNETT Jr, W. L. FAUST et R. A. MAC FARLANE, *Phys. Rev. Let.*, 9, 1962, p. 102.

(*Laboratoire Central de Télécommunications,*
46, *avenue de Breteuil, Paris,* 7e.)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Influence d'un champ magnétique sur la diffusion de la lumière par des particules en solution.* Note (*) de MM. **Samuel Prémilat** et **Paul Horn**, transmise par M. Auguste Rousset.

Nous avons pu montrer que l'orientation ou la déformation, dans un champ magnétique, de certaines particules en solution, pouvait être décelée à partir de la variation de l'intensité diffusée par ces solutions.

Il y a déjà quelques années, H. Benoit et C. Wippler [1] ont montré que l'étude par diffusion de lumière de solutions de particules orientées par un champ électrique pouvait fournir des informations sur la constante de diffusion de rotation et sur le mécanisme d'action du champ électrique. Ces auteurs ont montré qu'on pouvait facilement distinguer le moment induit du moment permanent et les molécules souples des molécules rigides.

Nous avons cherché à mettre en évidence l'action d'un champ magnétique sur l'intensité de la lumière diffusée par des particules en solution. Dans ce but, nous avons placé la cuve contenant la solution à étudier entre les pièces polaires d'un électroaimant susceptible de nous fournir un champ magnétique de l'ordre de 8 à 9 000 gauss. Avec notre dispositif expérimental l'angle φ du champ et du vecteur $\vec{S}$ (bissectrice extérieure de l'angle que font la direction du faisceau incident et la direction du faisceau diffusé) pouvait être égal à o ou $\pi/2$; ces deux orientations correspondent aux maximums de l'effet attendu. Par ailleurs, l'observation du faisceau diffusé se faisait dans une direction normale au faisceau incident (*fig.* 1 et 2).

L'effet peut être caractérisé par la valeur du rapport $\Delta I/I$, I étant l'intensité diffusée, dans une direction bien déterminée, par la solution en l'absence de champ magnétique et ΔI, la variation de cette intensité lorsqu'on la soumet à un champ de 9 000 gauss environ.

a. Solutions de particules rigides. — Avec des suspensions de bentonite dans l'eau, nous avons obtenu des variations $\Delta I/I$ de l'ordre de 3 % avec diminution de l'intensité pour $\varphi = 0$ alors que pour des suspensions de particules d'oxyde de tungstène, la variation $\Delta I/I$ est de l'ordre de 2,5 % mais, cette fois, avec une augmentation de l'intensité pour $\varphi = 0$ et diminution pour $\varphi = \pi/2$.

L'interprétation de ces phénomènes qui se produisent sur des particules rigides est simple. Ces particules, de dimension relativement grande et possédant une anisotropie de structure ainsi qu'une anisotropie de diamagnétisme, s'orientent sous l'effet du champ magnétique. Du fait de cette orientation, nous notons une perturbation de la fonction $P(\theta) = I(\theta)/I(0)$, $I(\theta)$ intensité diffusée sous l'angle θ, $I(0)$ intensité diffusée à angle nul. En particulier, on peut voir immédiatement que si la grande dimension de la particule s'oriente dans la direction du champ magnétique, pour

$\varphi = 0$ on aura une différence de phase maximale entre les ondelettes émises par les dipôles élémentaires et, par suite, diminution de l'intensité diffusée. C'est ce qu'on observe pour la bentonite. Pour $\varphi = \pi/2$ on aura, au contraire, une augmentation de l'intensité (dipôles élémentaires en phase).

Si la grande dimension de la particule s'oriente perpendiculairement au champ magnétique, l'effet sera inverse; c'est ce qu'on observe dans le cas des particules d'oxyde de tungstène qui sont des disques de dimension relativement grande.

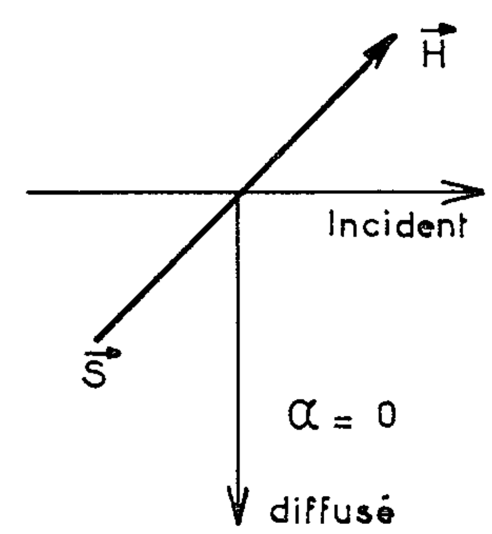


Fig. 1.

b. Solutions de savons dans l'eau. — Nous avons étudié des solutions de laurylsulfate de sodium, de bromure de cétyltriméthylammonium (C. T. A. B.), de bromure de *n*-tétradécyltriméthylammonium et de stéarate de potassium. Dans tous les cas on observe une diminution importante de l'intensité diffusée pour $\varphi = 0$.

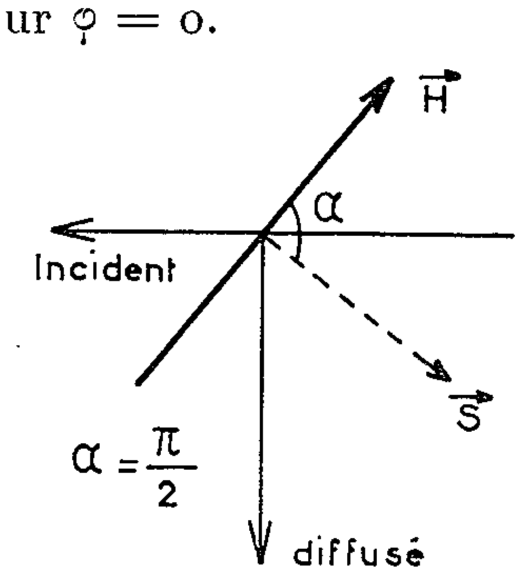


Fig. 2.

Dans le cas du laurylsulfate de sodium, pour des solutions dont la concentration est comprise entre 2 et 20 %, on obtient des variations Δ I/I allant de 8 à 20 %. Pour ces solutions, le rapport de dissymétrie I(45) I/(135) est de l'ordre de 4, ce qui prouve que les molécules de laurylsulfate de sodium s'agrègent pour donner des particules de dimensions très supérieures à celles des micelles [2].

Pour le C. T. A. B., en solutions concentrées de 10 et 20 %, et à une température voisine de 38°, on obtient une diminution pour $\varphi = 0$, avec

Δ I/I de l'ordre de 6 %. Lorsque ces mêmes solutions sont diluées à 0,2 %, on ne constate aucun effet du champ magnétique. Mais, en ajoutant du bromure de potassium à ces solutions diluées, on note une diminution, pour $\varphi = 0$, de l'intensité diffusée dans les proportions de 1 à 2 % selon la concentration en bromure de potassium (celle-ci est comprise entre 2 et 10 %). Ces phénomènes peuvent s'expliquer à partir des travaux de différents auteurs et notamment de ceux de P. Debye et E. W. Annacker ([3]). Le C. T. A. B., en solutions concentrées, donne des micelles en forme de bâtonnets de grande dimension. Pour des solutions étendues, au contraire, les micelles sont petites, ce qui explique qu'on n'observe aucun effet; par addition de bromure de potassium, on augmente leur taille, d'où l'action notable du champ magnétique.

c. Solutions de macromolécules en chaînes : Polystyrènes et nitrocelluloses. —
Pour les polystyrènes, nous observons une diminution, pour $\varphi = 0$, avec Δ I/I de l'ordre de 1 à 2 % selon la masse moléculaire de l'échantillon; les petites masses donnant des effets moindres. Pour les nitrocelluloses, la diminution, pour $\varphi = 0$, de l'intensité diffusée est de l'ordre de 5 à 6 % et dépend des échantillons utilisés (certains d'entre eux ne donnent aucun effet).

Ces résultats, bien que partiels, montrent qu'une étude systématique en fonction du champ magnétique, de la concentration, de la masse moléculaire des fractions homologues, peut donner des renseignements fructueux sur la structure des solutions colloïdales ainsi que des polymères en solution.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

([1]) C. Wippler et H. Benoit, *Makr. Chem.*, 13, 1954, p. 7.

([2]) W. Prins, *Thèse*, 1955, Leyde, Hollande.

([3]) P. Debye et E. W. Annacker, *J. Phys. Coll. Chem.*, 55, 1951, p. 644.

(*Laboratoire de Biophysique, Institut de Physique, Nancy.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouge des sulfates de nickel, cobalt, zinc et magnésium.* Note (*) de Mlle **Claude Rocchiccioli**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'auteur étudie des sulfates heptahydratés, heptadeutériés et anhydres de la série magnésienne par thermogravimétrie et spectrographie d'absorption infrarouge.

Les heptahydrates des sulfates de nickel, cobalt, zinc et magnésium sont isomorphes. Beevers et Schwartz ([1]) ont établi, par diffraction des rayons X, la structure du sulfate de nickel : les ions SO_4^{--} se présentent sous forme de tétraèdres sensiblement réguliers ; l'ion Ni^{++} se trouve au centre d'un octaèdre presque régulier, dont chaque sommet est occupé par une molécule d'eau ; la 7e molécule d'eau n'est pas liée directement à l'atome métallique. On peut schématiser la structure de ces cristaux par la formule

$$[M(H_2O)_6]SO_4.H_2O, \quad \text{avec} \quad M = Ni, Co, Zn \text{ ou } Mg.$$

On sait, de plus, que les mailles cristallines des sels de nickel, cobalt et magnésium sont pratiquement identiques, et contiennent chacune quatre molécules.

Pour compléter les études par rayons X, Van Meerssche et coll. ([2]) ont étudié, par résonance magnétique nucléaire, la position des protons dans les hydrates $MgSO_4.7H_2O$ et $ZnSO_4.7H_2O$. Les résultats sont compatibles avec l'existence de fortes liaisons hydrogène. La distance moyenne OH...O s'élève à 2,83 Å. Certaines molécules d'eau de l'ion $[M(H_2O)_6]^{++}$ présenteraient la coordinence 3, les autres la coordinence 4. Certains résultats, obtenus par diffusion Raman et absorption infrarouge [([3]), ([4])], conduisent également à admettre l'existence de liaisons hydrogène dans ces heptahydrates.

Nous les avons étudiés, par spectrographie d'absorption infrarouge, entre 350 et 4 000 cm^{-1}. Pour distinguer les vibrations dues aux molécules d'eau et les vibrations dues aux groupements SO_4, nous avons déshydraté les sels et préparé les heptadeutériohydrates correspondants. Nous avons suivi les étapes de la déshydratation à l'aide d'une thermobalance Chévenard à enregistrement graphique, la vitesse de chauffe variant entre 25 et 150°/h. La perte d'eau commence dès 50-60°. D'abord très légère, elle s'accentue à partir de 90-100° ; le changement de pente est relatif à l'hydrate à 6 H_2O. Un premier palier, entre 120-150° et 250-300° (suivant les sels), correspond au monohydrate. La perte de la dernière molécule d'eau s'effectue entre 300 et 350°, température à laquelle commence le palier du sel anhydre [*voir* ([5])]. Le monohydrate et le sel anhydre reprennent très facilement de l'eau et conduisent progressivement à l'heptahydrate. Il est donc nécessaire de les conserver dans une atmosphère bien desséchée. On obtient

les deutériohydrates en plaçant le sel anhydre dans une enceinte contenant de l'eau lourde ; les cristaux sont ensuite séchés sur chlorure de calcium.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur poudre sèche à l'aide de spectromètres Perkin-Elmer 12 C et 21 (prismes en bromure de césium et en chlorure de sodium). Les cuves des sels anhydres, des monohydrates et des deutériohydrates ont été effectuées dans un caisson hermétique à l'air humide. Les maximums d'absorption, très nombreux, correspondent à deux groupes de vibrations : les vibrations des groupements SO_4 et les vibrations des molécules d'eau.

1. *Vibrations des groupements* SO_4. — Rappelons les types bien connus des vibrations de l'ion SO_4^{--} de structure tétraédrique régulière [6] : la vibration ν_1 de valence symétrique vers 980 cm^{-1} (type A_1) et la vibration ν_2 de déformation symétrique vers 458 cm^{-1} (type E), actives en diffusion et inactives en absorption, la vibration ν_3 de déformation antisymétrique vers 615 cm^{-1} (type F_2) et la vibration ν_4 de valence antisymétrique vers 1100 cm^{-1} (type F_2) actives en absorption et en diffusion. Dans la pratique, on observe les quatre types de vibrations, aussi bien en absorption qu'en diffusion et, pour chaque type, plusieurs raies ou bandes, en raison de la levée des dégénérescences, et des couplages qui provoquent un étalement des fréquences [*voir* Lafont [7]]. Nous caractérisons donc quatre ensembles E_1, E_2, E_3 et E_4, relatifs aux quatre vibrations ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4, chaque ensemble comportant une ou plusieurs bandes. Nous donnons, dans le

	E_2.	E_3.		E_1.	E_4.
$CoSO_4.7H_2O$	447 (f)	622 (F)	680 (tf)	982 (f)	1085 (F)
$CoSO_4.7D_2O$	463 (f)	610-626 (F)	662 (tf)	982 (f)	1085 (F)
$CoSO_4.H_2O$	547 (f)	607-630 (F)	665 (m)	1012 (f)	1080-1135 (F) 1190 (f)
$GoSO_4$	478 (f)	603 (F)	675 (m)	988 (f)	1025-1060 (f) 1150 (F) 1220 (f)
$NiSO_4.7H_2O$	470 (f)	607-630 (F)	671 (f)	980 (f)	1094 (F)
$NiSO_4.7D_2O$	470 (f)	607-624 (F)	671 (f)	980 (f)	1085 (F)
$NiSO_4.H_2O$	505 (f)	603-630 (F)	655 (f)	975 (f) 1017 (f)	1084 (m) 1147 (F)
$NiSO_4$	485 (f)	595-615 (F)	680 (m)	983 (f)	1055-1080 (m) 1155 (F) 1230 (f)
$ZnSO_4.7H_2O$	456 (f)	634 (F)	675 (f)	968-985 (f)	1018 (f) 1102-1152 (F)
$ZnSO_4.7D_2O$	449-465 (f)	610-630 (F)		975 (f)	1107-1152 (F)
$ZnSO_4.H_2O$	468-540 (f)	603-623 (F)	688 (m)	1017 (f)	1095-1150 (F) 1210 (f)
$ZnSO_4$	465 (f)	600 (F)	684 (m)	992 (f)	1060 (F) 1142 (F) 1225 (f)
$MgSO_4.7H_2O$	478 (f)	615 (F)	654 (f)	980 (f) 1017 (f)	1077 (f) 1100-1142 (m)
$MgSO_4.7D_2O$	478 (f)	617 (F)		980 (f) 1017 (f)	1082 (F)
$MgSO_4.H_2O$	-	615 (F)	668 (f)	1004 (f)	1100 (m) 1190 (F)
$MgSO_4$	415-496 (m)	613 (F)	692 (m)	1013 (f)	1075-1100 (m) 1145 (f) 1172 (F) 1240 (f)

tableau suivant, nos résultats (en cm^{-1}) pour les sels à 7 H_2O, 7 D_2O, 1 H_2O et les produits anhydres.

Nous observons que la deutériation provoque très peu d'effet sur les vibrations dues à SO_4. Les bandes des ensembles E_1 et E_2 (théoriquement interdites en absorption infrarouge) sont toujours faibles. Le nombre de

bandes des ensembles E_3 et E_4 est d'autant plus grand que le sel est moins hydraté : les spectres des sels anhydres présentent beaucoup plus de bandes que les spectres des sels heptahydratés dans les régions d'absorption caractéristique de SO_4. Le maximum intense, correspondant à ν_4, subit un déplacement vers les plus grands nombres d'ondes, quand on passe de l'heptahydrate au monohydrate puis au sel anhydre (déplacement de 50 à 60 cm^{-1}). Ce fait semble assez caractéristique des sulfates hydratés [*voir* [8]] et peut être attribué à l'existence de liaisons entre le groupement SO_4 et les molécules d'eau, ou à une déformation du tétraèdre SO_4, environné par les molécules d'eau. On observe également une faible bande vers 660-680 cm^{-1}, accompagnant la bande de 620-630 cm^{-1}, et subissant de faibles déplacements quand on passe des hydrates au sel anhydre. L'intensité de cette bande est plus importante dans les spectres des sels anhydres, qui présentent d'ailleurs tous une bande supplémentaire vers 1220 cm^{-1}, attribuable sans doute au premier harmonique de ν_3.

2. *Vibrations dues aux molécules d'eau.* — Elles donnent des bandes qui disparaissent par déshydratation et se déplacent par deutériation (rapports des fréquences entre 1,3 et 1,4). Nous observons les vibrations de valence dans la région de 3 μ, celles de déformation dans la région de 6 μ et celles de rotation gênée dans la région de 12 à 14 μ. Pour les monohydrates déjà étudiés [9], l'existence d'un maximum d'absorption vers 1500 cm^{-1} (au lieu de 1 640 cm^{-1} pour l'eau liquide) laisse prévoir que la molécule d'eau fait partie intégrante de l'édifice, l'ion SO_4^{--} lui étant lié directement (groupements SO_5H_2). Cela semble valable pour les sels de nickel, cobalt, zinc, mais plus douteux pour celui de magnésium, pour lequel nous trouvons la vibration de déformation de l'eau à 1 625 cm^{-1}. Cette hypothèse de groupements symboliques SO_5H_2 avait déjà été envisagée par J. Lecomte et C. Duval pour différents hydrates du sulfate de cuivre [10]. Dans les heptahydrates, les différentes molécules d'eau ne jouent pas toutes le même rôle, 6 seulement d'entre elles étant liées à l'atome métallique. Nous observons les vibrations de valence en moyenne à 3 300-3 400 cm^{-1} (déplacées par deutériation vers 2 500 cm^{-1}), et celle de déformation respectivement à 1632, 1610, 1615 et 1660 cm^{-1} (déplacées à 1205, 1207, 1197 et 1212 cm^{-1} par deutériation) pour les heptahydrates des sulfates de cobalt, nickel, zinc et magnésium. Ces maximums sont voisins de ceux de l'eau liquide, et caractérisent de l'eau de cristallisation. La présence d'une bande vers 770 cm^{-1}, disparaissant par déshydratation et se déplaçant par deutériation, est caractéristique de la rotation gênée de l'eau, et permet de confirmer l'existence de liaisons hydrogène dans l'édifice $[M(H_2O)_6]SO_4.H_2O$.

Les distances $M-H_2O$ et OH...O sont sensiblement les mêmes pour les quatre heptahydrates, ainsi que la position de la bande de rotation gênée (768, 778, 730 et 755 cm^{-1} respectivement pour les sels de cobalt, nickel, zinc et magnésium). Cette bande de rotation gênée se trouve entre 850 et 900 cm^{-1} pour les monohydrates. Sa position peut être influencée par la

force des liaisons hydrogène et par la longueur des distances métal-eau, comme l'observe Gamo ([4]) sur des chlorures hexahydratés et des sulfates hydratés.

En conclusion, la comparaison des spectres des heptahydrates, des hepta-deutériohydrates des sulfates de nickel, cobalt, zinc et magnésium et des sulfates anhydres correspondants permet de montrer que les vibrations du squelette SO_4 sont influencées par la proximité des molécules d'eau (ν_4 pour les heptahydrates est située vers 1085 cm^{-1} au lieu de 1150 cm^{-1} pour les sels anhydres). La vibration de déformation de l'eau vers 1610-1630 cm^{-1} est compatible avec la présence d'eau de cristallisation peu liée. Une bande de rotation gênée de l'eau vers 770 cm^{-1} confirme l'existence de liaisons hydrogène assez importantes à l'intérieur de l'édifice $M[(H_2O)_6]SO_4.H_2O$.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

([1]) C. A. Beevers et C. M. Schwartz, *Z. Krist.*, 91 A, 1935, p. 157-163.

([2]) M. Van Meerssche, J. M. Dereppe et P. W. Lobo, *Bull. Soc. Chim.*, France, 1962, p. 1035.

([3]) A. I. Stekhanov et Z. A. Gabrichidze, *Opt. i Spektrosk.*, 11, 1961, p. 359-361.

([4]) I. Gamo, *Bull. Chem. Soc.*, Japan, 34, 1961, p. 760.

([5]) R. Fruchart et A. Michel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1222.

([6]) H. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure*, D. Van Nostrand Co., Princeton, 1956.

([7]) R. Lafont, *Ann. Phys.*, Paris, 4, 1959, p. 905-963.

([8]) M. Harmelin, *Ann. Chim.*, Paris, 8, 1963, p. 298.

([9]) N. Lendormy, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1961; *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1804.

([10]) J. Lecomte, *Handbuch der Physik* (*Spectroscopie dans l'infrarouge*), Springer Verlag, Berlin, 26, 1958, p. 696.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

LUMINESCENCE. — *Sur la fluorescence de quelques complexes du chlorure de manganèse et des alcaloïdes.* Note (*) de Mme **Xenia Velachevitch**, MM. **Sreten Schlivitch** et **Kosta Nikolitch** [1], présentée par M. Jean Lecomte.

On met en évidence la fluorescence de certains complexes du chlorure de manganèse et des alcaloïdes, notamment la papavérine. Ces complexes se répartissent en deux classes, l'une à fluorescence rouge, l'autre à fluorescence verte. Les positions des maximums des bandes d'émission sont caractéristiques de l'alcaloïde utilisé.

Dans des Notes précédentes [(2), (3), (4)], on a décrit les propriétés fluorescentes de certains complexes aliphatiques et aromatiques contenant Cl_2 Mn. Ces complexes donnent, en général, une fluorescence rouge ou verte, l'émission spectrale et la durée de vie dépendant de leur constitution chimique. On peut obtenir des complexes analogues avec des alcaloïdes, et nous pensons avoir là une méthode pour l'identification de certains alcaloïdes par fluorescence. La préparation de ces complexes fluorescents ne présente pas de difficulté.

On a déjà signalé (3) que l'isoquinoléine donne avec Cl_2 Mn une fluorescence rouge, avec le maximum d'intensité dans le spectre d'émission situé à 0,630 μ. Nous avons pu obtenir également le complexe à fluorescence verte, avec le maximum d'intensité situé à 0,517 μ. D'autres alcaloïdes du groupe de l'isoquinoléine et notamment papavérine, narcotine, cotarnine et hydrastinine donnent des fluorescences semblables. La pilocarpine également, qui est un dérivé de l'imidazole, forme avec Cl_2 Mn des sels à fluorescence rouge ou verte.

Pour la préparation de ces complexes, on doit faire cristalliser par ébullition une solution de chlorure de manganèse en présence de la proportion stœchiométrique d'acide et d'un excès d'acide chlorhydrique.

L'étude des spectres d'émission a été faite sur un spectrophotomètre, constitué par un monochromateur type Desvignes et un multiplicateur d'électrons Lallemand à vingt étages, sensible surtout dans le bleu mais encore suffisant dans le rouge.

Notre appareil a pu être utilisé de 4 000 à 7 300 Å.

Le tableau ci-dessous donne la position des maximums des spectres d'émission des complexes, obtenus avec les alcaloïdes suivants :

I. — *Fluorescence rouge.*

	λ_{max}(μ).
Papavérine	0,608
Narcotine	0,660
Cotarnine	0,633
Hydrastinine	0,625
Pilocarpine	0,656

II. — *Fluorescence verte.*

	$\lambda_{max}(\mu)$.
Papavérine	0,492
Narcotine	0,520
Pilocarpine	0,535

L'analyse des sels de papavérine avec Cl_2 Mn ([5]) a montré qu'on obtient: pour une molécule C_{20} H_{21} O_4 N par molécule Cl_2 Mn, la fluorescence rouge et, pour deux molécules C_{20} H_{21} O_4 N par molécule Cl_2 Mn, la fluorescence verte.

Les répartitions spectrales des émissions de ces deux sels sont données sur la figure 1.

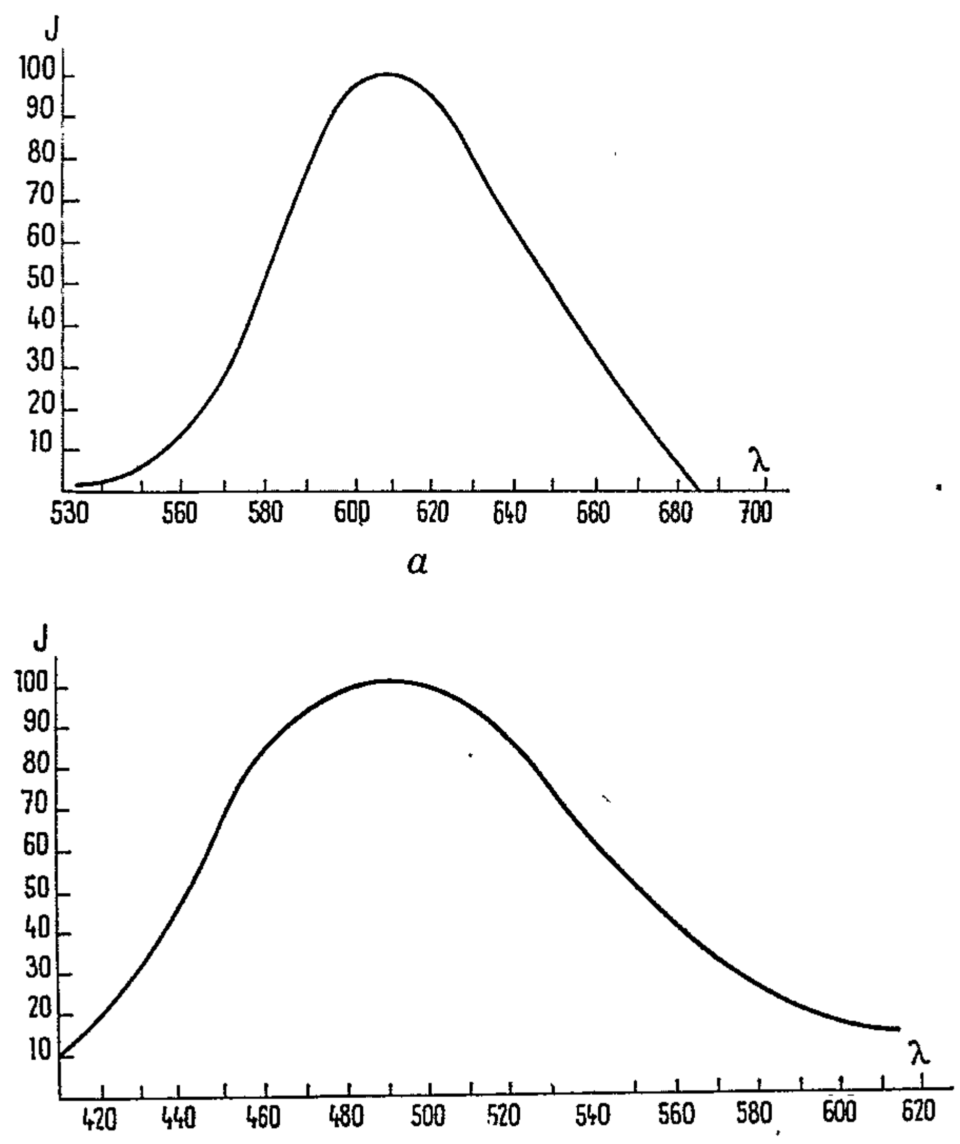


Fig. 1. — Spectres d'émission des complexes de papavérine avec Cl_2Mn.
a, fluorescence rouge; *b*, fluorescence verte.

L'intensité de la fluorescence du composé rouge, obtenu avec la papavérine, est plus forte que celle du composé vert, et sa durée de fluorescence est plus grande, avec une vie moyenne de l'ordre de 0,65 ms (à température de 20°C), tandis que la vie moyenne de la fluorescence verte est pour ce composé 0,4 ms.

Par l'électrolyse de ces composés, en solution aqueuse, on constate que le manganèse se dirige vers l'anode, comme le montre la coloration rouge qui y apparaît alors. Ainsi l'anion complexe contient le manganèse, qui se trouve engagé dans une liaison de coordination et n'est pas sous la forme d'ion libre Mn^{++}.

L'isoquinoléine se dirige vers la cathode. La présence de l'ion isoquinolinium dans les solutions aqueuses de ces composés a été prouvée par les spectres d'absorption et par titrage potentiométrique. La précipitation des ions du manganèse, après la neutralisation des ions isoquinolinium (*fig.* 2), montre que le complexe avec le manganèse est instable.

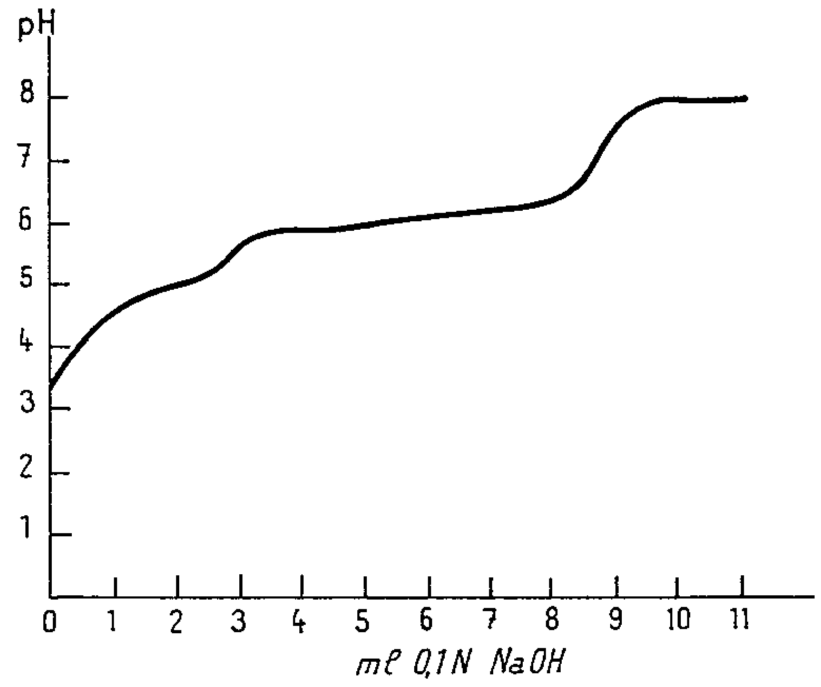


Fig. 2. — La courbe de titrage potentiométrique.
Le titrage est fait avec une solution de NaOH à N/10. La première inflexion correspond à la neutralisation de l'ion isoquinolinium et la seconde à la précipitation de l'ion manganèse qui est produit par la dissociation du complexe (6).

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) Avec la collaboration technique de M. Pannel.

(2) K. Nikolitch, H. Payen de la Garanderie et S. Schlivitch, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4143.

(3) H. Payen de la Garanderie, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2739.

(4) S. Schlivitch, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2047.

(5) Analyse faite par le Service Central de Microanalyse du C. N. R. S., Paris.

(6) K. Nikolitch, *Bull. Soc. Chim. Belgrade*, 209, 1962.

(*Faculté de Pharmacie, Belgrade* et *Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude par diffraction des neutrons du composé spinelle* MgV_2O_4. Note (*) de M. **René Plumier** et Mlle **Annette Tardieu**, transmise par M. Louis Néel.

Le spinelle MgV_2O_4 est normal et antiferromagnétique à 4,2°K. Les moments de spin, couplés antiferromagnétiquement dans les directions de grande densité [110] et [1$\bar{1}$0] sont parallèles à [001]; la symétrie cubique à faces centrées est rompue.

L'étude du spinelle normal MnV_2O_4 [1] nous a permis de mettre en évidence l'existence d'interactions magnétiques du type BB. L'effet conjugué de ces interactions et des interactions AB conduit à un couplage magnétique du type Yafet et Kittel [2].

L'étude du spinelle MgV_2O_4 nous a paru intéressante [3]. En effet, ce spinelle « vraisemblablement normal » [4] se comporte, pour des températures variant de 80 à 300°K, comme un paramagnétique [5] de constante de Curie molaire égale à 2,94 environ et de température de Curie asymptotique égale à 750°K. Par ailleurs, la susceptibilité présente un maximum aux environs de 45°K suggérant un comportement antiferromagnétique à plus basse température.

1. *Structure nucléaire.* — A la température ambiante, nous retrouvons, par diffraction des neutrons sur une poudre, le paramètre réticulaire obtenu aux rayons X [6], soit $a = 8{,}413$ Å. La méthode de raffinement des moindres carrés entreprise sur 16 réflexions nucléaires fournit le paramètre u de l'oxygène ($u = 0{,}3848 \pm 0{,}0004$) et le paramètre μ d'inversion ($\mu < 1$ %), le facteur R étant égal à 5,7 % environ. Le spinelle MgV_2O_4 est donc normal et nous admettons la formule chimique $Mg^{2+} [V_2^{3+}] O_4$.

2. *Structure magnétique.* — A 4,2°K, on observe les mêmes réflexions qu'à la température ambiante sans modification d'intensité. Il s'y ajoute toutefois deux réflexions d'origine magnétique de faible intensité correspondant aux indices (110) et (201) [7]. Ces réflexions sont normalement interdites par la symétrie cubique à faces centrées de la structure spinelle; des couplages antiferromagnétiques du type Néel ou Yafet et Kittel sont donc à écarter.

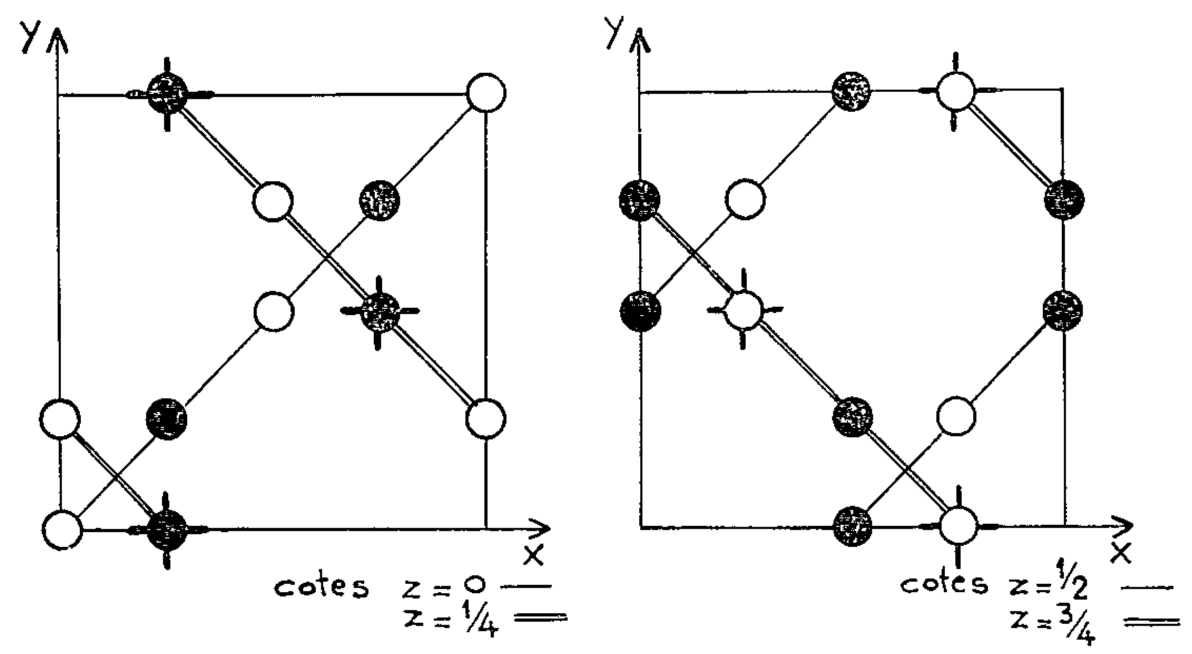
Ces réflexions peuvent par contre s'interpréter sur la base de la structure magnétique de la figure 1 [8]. Ce modèle consiste à admettre un couplage antiferromagnétique des spins dans chaque rangée de grande densité [110] et [$\bar{1}$10]. Par ailleurs, la symétrie cubique à faces centrées est supprimée puisque dans les plans de cotes $z = 1/2$ et $z = 3/4$, les spins sont antiparallèles à ceux obtenus des plans de cotes $z = 0$ et $z = 1/4$ par la symétrie cubique à faces centrées.

Avec ce modèle, seules les réflexions suivantes sont autorisées :

a. h et k pairs, l impair;

b. h et k impairs, l pair.

Expérimentalement, les deux réflexions (110) et (201) ont des intensités sensiblement égales alors que les réflexions (112) et (310) ne se détachent pas du fond continu ([9]). Seule la structure magnétique avec spin parallèle à [001] est compatible avec les résultats. Dans ce cas, les deux



Disposition ([7]) des spins dans les plans de cotes 0, 1/4, 1/2 et 3/4.
Les spins sont tous parallèles à [001].

réflexions (110) et (201) sont dans le rapport théorique 1,02 alors que les réflexions (112) et (310) comparées à la réflexion (110) fournissent des rapports d'intensité égaux respectivement à 0,166 et 0,22. Les valeurs expérimentales conduisent à attribuer à V^{3+} un moment de spin de $(1,1 \pm 0,2)\mu_B$, soit une valeur approximativement égale à celle observée dans MnV_2O_4 ([1]).

(*) Séance du 4 décembre 1963.

([1]) R. Plumier, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2244.

([2]) Y. Yafet et C. Kittel, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 290.

([3]) L'échantillon nous a été fourni par M. G. Blasse des Laboratoires Philips à Eindhoven.

([4]) W. Rudorff et B. Reuter, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 253, 1947, p. 177.

([5]) G. Blasse et J. F. Fast, à paraître dans *Philips Research Reports*.

([6]) D. B. Rogers et coll., *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 47.

([7]) Le Docteur N. Menyuk du M. I. T. a attiré notre attention sur l'existence de ces deux réflexions.

([8]) Les atomes des plans de cotes $z = 0$ et $z = 1/2$ sont réunis par un trait simple; ceux de cotes $z = 1/4$ et $z = 3/4$ par un trait double. On a marqué d'une croix les atomes d'un des quatre sous-réseaux c. f. c. en lesquels peuvent se subdiviser les sites B.

([9]) L'effet de facteur de forme magnétique suffit à annuler les réflexions correspondant à des indices plus grands.

(*Centre d'Études Nucléaires de Saclay* et *École Normale de Sèvres*.)

MAGNÉTISME NUCLÉAIRE. — *Polarisation nucléaire par rotation du champ magnétique.* Note (*) de MM. **Jean Combrisson**, **José Ezratty** et **Anatole Abragam**, présentée par M. Francis Perrin.

L'utilisation des propriétés d'anisotropie d'un cristal de double nitrate de cérium et de magnésium a permis de polariser les protons d'un échantillon de ce sel par simple pulsation d'un champ magnétique. Les avantages de cette méthode de polarisation sont décrits.

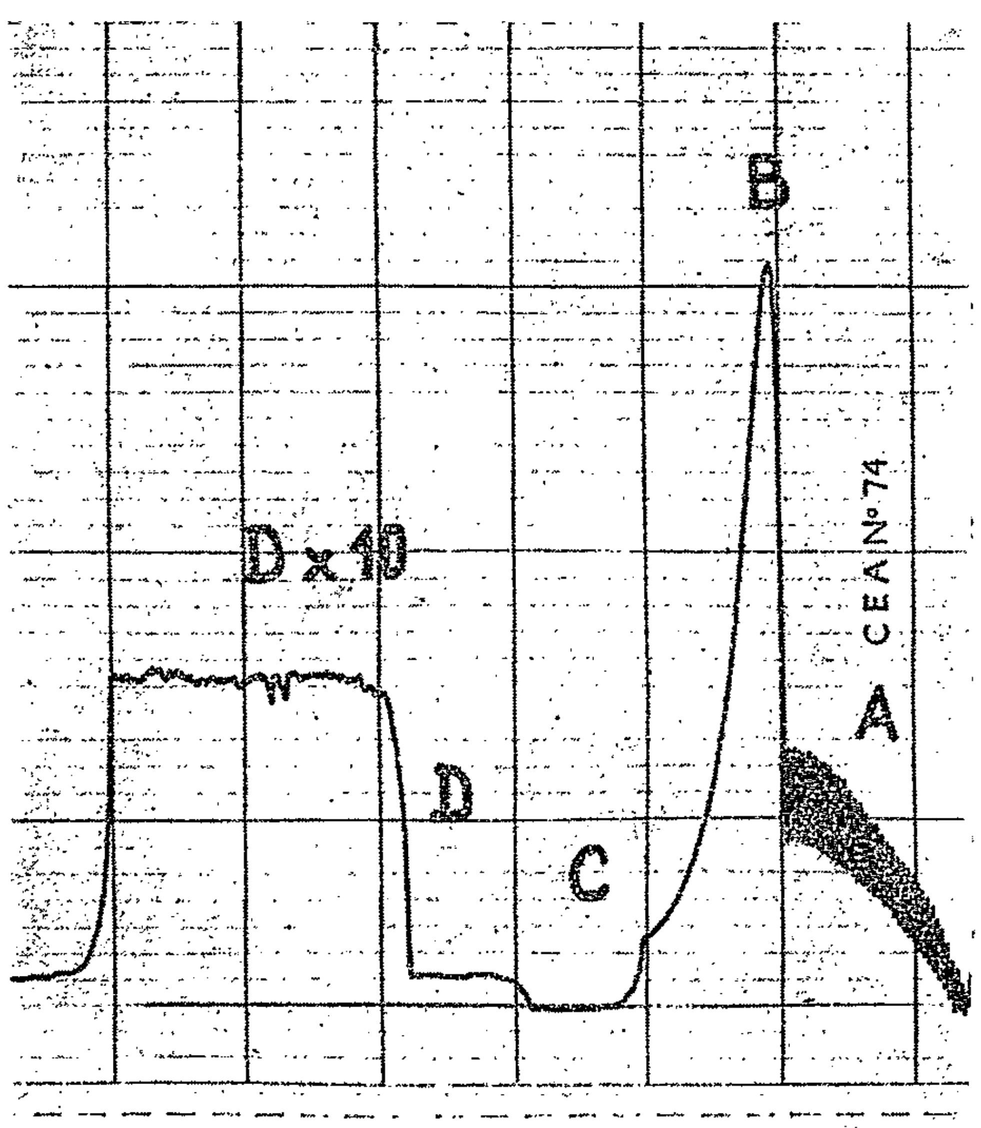
Jeffries ([1]) et Abragam ([2]) ont proposé une méthode de polarisation nucléaire basée sur la forte anisotropie magnétique de certains cristaux de sels paramagnétiques. Si l'on appelle G et g les rapports gyromagnétiques maximal et minimal d'un tel cristal, une orientation convenable des directions relatives du champ magnétique et des axes cristallins peut conduire à une augmentation de la polarisation nucléaire dont le maximum théorique est G/g. C'est ainsi que, dans le cas du double nitrate de cérium et de magnésium où $G = g_{\perp} = 1,83$ et $g = g_{\parallel} = 0,025$, cette augmentation pourrait atteindre 75.

Robinson ([3]) a partiellement vérifié ces prédictions en observant des augmentations de polarisation nucléaire des protons de l'eau de cristallisation de ce sel, atteignant dans les meilleurs cas un facteur 15 dans des champs compris entre 1 et 2 kgauss. Ces résultats ont été obtenus en soumettant un cristal de double nitrate de lanthane et de magnésium contenant 2 % de cérium à une rotation continue de quelques tours par seconde dans un bain d'hélium liquide maintenu à 1,3°K.

Il apparaît, des mesures de Robinson, que cette augmentation diminue lorsque le champ magnétique utilisé augmente et disparaît pratiquement pour des champs supérieurs à 5 000 gauss. Ce dernier effet n'a rien de surprenant car le facteur gyromagnétique minimal g de l'ion Ce^{+++} est encore huit fois plus grand que celui du proton et, dans des champs élevés, les fréquences de Larmor correspondantes de l'ion Ce^{+++} et du proton sont trop différentes pour que le contact thermique entre les deux systèmes de spins, qui assure le refroidissement nucléaire et donc la polarisation dynamique, puisse se faire de façon efficace. Il en résulte une limitation pratique pour la valeur absolue de la polarisation nucléaire qu'on peut atteindre. Par ailleurs, la rotation uniforme du cristal dans un champ magnétique fixe est un procédé qui manque de souplesse : si cette rotation est trop rapide, le mélange thermique électron-noyau n'a pas le temps de se faire au passage par g minimal, si elle est trop lente, le passage des spins électroniques de G à g n'est plus adiabatique car ils se dépolarisent par relaxation spin-réseau au cours de ce passage. A ceci s'ajoutent des difficultés d'ordre pratique quand on veut utiliser le cristal comme cible nucléaire, en particulier s'il doit être de très faible épaisseur.

Pour pallier ces inconvénients nous avons envisagé une méthode où, le cristal restant fixe, on fait varier le champ : le cristal est placé à demeure dans un champ magnétique dirigé le long de $g_{\parallel}$ et suffisamment faible pour permettre un bon mélange thermique électron-noyau ; des impulsions périodiques d'un champ H_p dirigé le long de $g_{\perp}$ c'est-à-dire perpendiculairement à H_m sont produites dans un bobinage convenable.

Les avantages de ce dispositif sont les suivants : 1° la valeur maximale de la polarisation nucléaire est déterminée par H_p et indépendante de H_m; 2° la durée τ de l'impulsion du champ H_p (qui est le temps de polarisation)



Polarisation nucléaire.

A, impulsions de champ dans la direction G;
B, signal de résonance des protons polarisés; C, zéro; D, signal naturel des protons.

et le temps τ' entre deux impulsions consécutives (qui est le temps de mélange) (on suppose pour simplifier des impulsions de champ rectangulaires) sont des paramètres indépendants permettant une optimisation de la méthode.

Dispositif expérimental. — Le champ H_m est créé par un électro-aimant, le champ H_p par un bobinage immergé dans l'azote liquide du vase Dewar entourant le vase à hélium. Les impulsions du champ H_p sont données par un montage à transistors. H_m est de l'ordre de 1500 gauss, H_p de 3 000 gauss. Cette dernière valeur a été choisie pour des raisons de commodité,

notre premier but étant de vérifier le phénomène de polarisation et non d'obtenir des polarisations aussi importantes que possible.

Le signal de résonance nucléaire des protons est observé à l'aide d'un pont H.F. suivi d'un amplificateur et d'un détecteur en phase. La température est maintenue à 1,25°K par un pompage énergique sur l'hélium liquide. Les concentrations des échantillons en ions Ce^{+++} sont de 2 ou 3 %. La figure montre le résultat d'une expérience typique tel qu'il apparaît sur un enregistreur de la résonance des protons. L'amplitude du signal est proportionnelle à leur polarisation. En A : des impulsions de champ H_p sont envoyées. En B : le champ H_p est supprimé, le signal est de nouveau enregistré pour la valeur du champ correspondant à la résonance, il prend la valeur augmentée par effet de polarisation dynamique et décroît avec le temps T_1 nucléaire. En C : zéro de l'appareil d'enregistrement. En D : signal « naturel » des protons et en D × 10 : même signal, la sensibilité étant multipliée par 10.

Dans ce cas particulier, l'augmentation immédiatement mesurable est 23, cette augmentation doit être corrigée pour les raisons suivantes :

— En B, le temps de réponse de l'appareillage n'a pas permis de mesurer toute l'augmentation acquise, une extrapolation à l'instant de cessation du champ H_p donne $\simeq 40$.

— Le signal naturel est dû en partie à des protons ne faisant pas partie de l'échantillon (émail du fil, etc.). Une mesure séparée de cet effet parasite nous a montré que le facteur d'augmentation pour les seuls protons de l'échantillon est 1,55 fois le facteur mesuré sur l'enregistrement, ceci nous conduit à 64.

— La valeur des impulsions de champ H_p était de 3 000 gauss, celle du champ H_m de 1600 gauss. Le facteur d'augmentation à comparer à G/g est donc $64 \times (1600/3\,000) = 34$.

Il n'est pas étonnant que le facteur théorique 75 n'ait pas été atteint :

— Un défaut d'orientation du cristal de 10^{-2} est une cause suffisante pour réduire l'effet de 10 %.

— La désaimantation adiabatique doit être réalisée en un temps court devant le temps de relaxation électronique qui est, pour nos échantillons de l'ordre de la milliseconde.

— Enfin, et surtout, le mélange thermique entre spins électroniques et spins nucléaires est imparfait à cause de l'inégalité des fréquences de Larmor électronique et nucléaire comme on l'a vu plus haut. Des méthodes pour pallier cet inconvénient sont à l'étude.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) C. D. Jeffries, *Cryogenics*, 3, 1963, p. 41.
(2) A. Abragam, *Cryogenics*, 3, 1963, p. 42.
(3) F. N. H. Robinson, *Physics Letters*, 4, 1963, p. 180.

(*Centre d'Études Nucléaires de Saclay*).

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Spectrographe autodyne à discrimination de fréquence pour l'étude de la dispersion en résonance magnétique.* Note (*) de M. **Richard Reimann**, présentée par M. Louis de Broglie.

Principe. — Dans un montage autodyne il se produit deux effets séparables au passage par la résonance magnétique : d'une part une variation d'amplitude liée à l'absorption χ'' et d'autre part une variation de fréquence de l'oscillation f_0, liée à la dispersion χ', $(\chi'_{-i}\,\chi'')$ étant la susceptibilité complexe du milieu. On détecte d'ordinaire le premier de ces effets au moyen d'un récepteur à modulation d'amplitude. Dans l'étude ([1]) qui est résumée ici nous nous sommes proposé de remplacer ce récepteur par un récepteur à modulation de fréquence, technique qui semble avoir été délaissée depuis la proposition initiale et ancienne de Roberts. On détecte ainsi le signal de dispersion sous forme de variation de fréquence :

$$\Delta f = 2\pi\xi f_0 \chi', \tag{1}$$

Δf, variation de fréquence;
ξ, facteur de remplissage.

L'intérêt de ce dispositif :

— la formule (1) permet la mesure de χ' en valeur absolue (cette mesure de χ' est beaucoup plus directe que celle obtenue par exemple par le dispositif de bobines croisées de Bloch);

— le signal qui reproduit χ' est indépendant du facteur de surtension Q du circuit oscillant de l'autodyne; ceci permet notamment d'introduire un thermocouple dans ce circuit et de mesurer ainsi le courant H. F.;

— on se libère de la servitude constituée par le caractère marginal de l'autodyne classique.

Réalisation et mesures. — Le spectrographe comporte tout d'abord un oscillateur autodyne du type Clapp; il opère à 30 MHz au niveau élevé nécessaire pour obtenir le signal de dispersion maximale (*fig.* 1). Ce dernier est suivi d'un cathode follower qui sert à découpler. Le signal H. F. est ensuite mélangé avec 30,1 MHz, fourni par l'oscillateur local I. La fréquence de battement de 100 kHz ainsi produite est envoyée dans un multiplicateur de fréquence qui consiste en deux tripleurs montés en cascade. Le signal de 900 kHz à la sortie du dernier tripleur est hétérodyné une deuxième fois. Le signal à la fréquence intermédiaire de 455 kHz est ensuite amplifiée, écrêté et soumis à un discriminateur de modulation de fréquence.

Le champ magnétique continu H_0 est balayé à 50 Hz. Le signal de dispersion apparaît par conséquent à la sortie B. F. du discriminateur comme une figure de Lissajou, le balayage horizontal de l'oscilloscope

étant synchronisé avec celui du champ magnétique. Le discriminateur de fréquence, du type « Foster Seeley » est muni d'une prise de tension continue (*fig.* 2). Cette tension permet en polarisant une diode à capacité variable, incorporée dans le circuit oscillant de l'oscillateur local I, de maintenir la première fréquence de battement automatiquement à une valeur de 100 kHz.

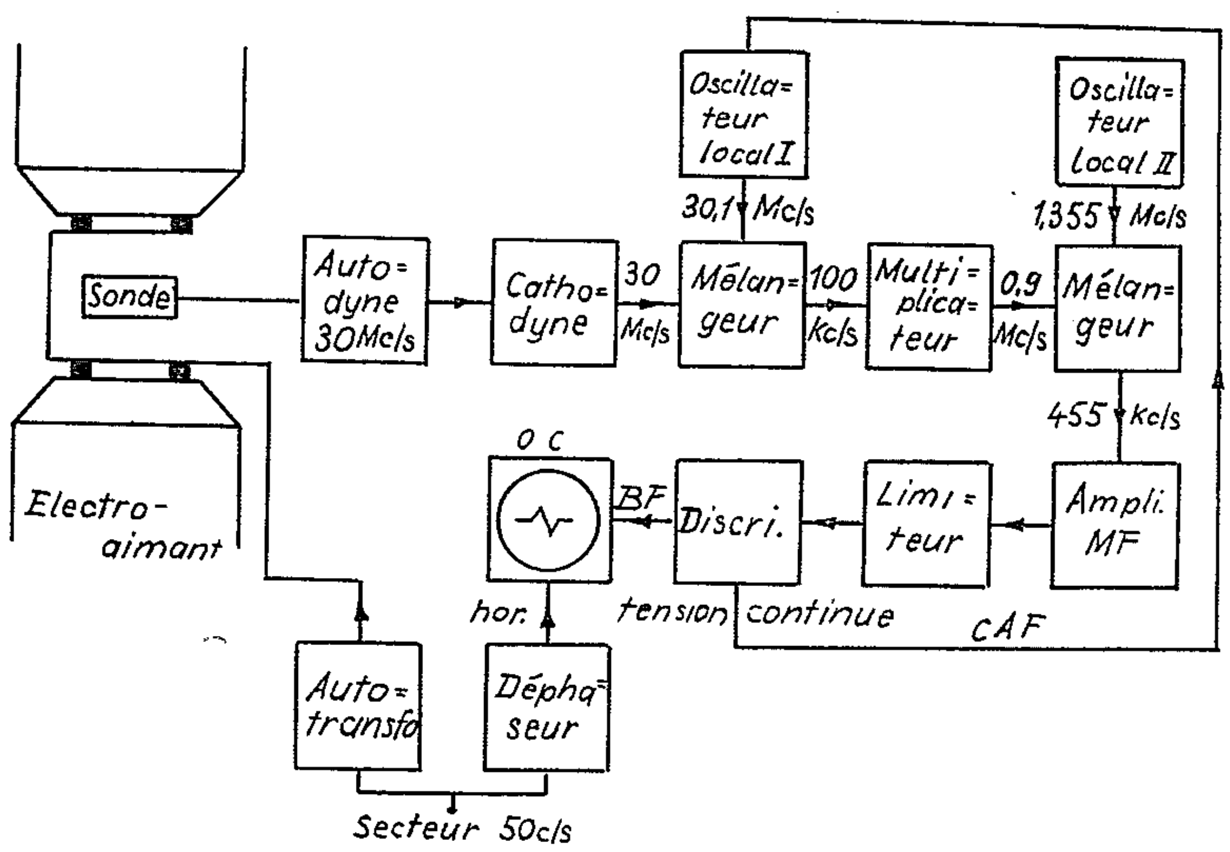


Fig. 1. — Schéma de principe du spectrographe.

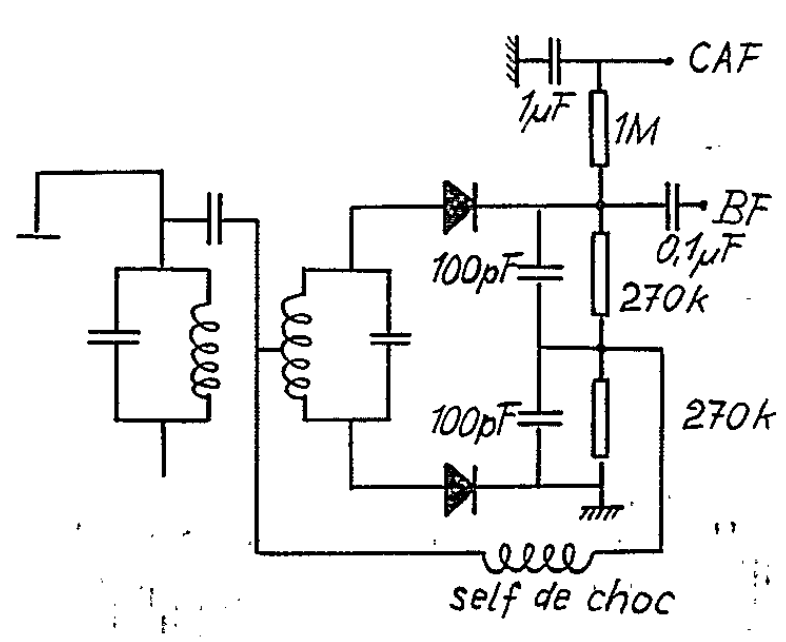


Fig. 2. — Discriminateur de fréquence « Foster Seeley ».

La figure 3 montre la courbe de discrimination statique du discriminateur. La sensibilité est de 0,9 V/kHz.

L'excursion en fréquence maximale due à la résonance magnétique est pour $\xi = 1$ et un champ H. F. faible :

$$\Delta f_{\max} = 2\pi^2 f_0 \chi_0 T_2^*, \tag{2}$$

χ_0, susceptibilité statique;

T_2^*, temps de relaxation traduisant la largeur de raie.

Résultats obtenus. — Nous avons utilisé notre montage pour étudier la résonance des protons du tartrate de diamine éthyl (EDT). La figure 4 montre le signal de dispersion obtenu. Pour un facteur de remplissage égal à 1, l'excursion de fréquence théorique serait de 170 Hz. La valeur mesurée (65 Hz) est inférieure à la valeur théorique. Ceci est dû d'une part au coefficient de remplissage nécessairement inférieur à 1, d'autre part au fait que la raie est partiellement saturée.

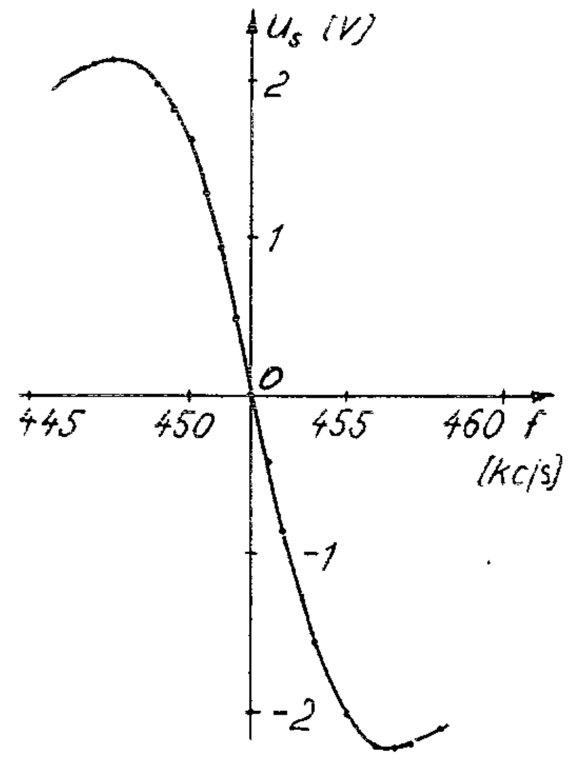


Fig. 3. — Courbe de discrimination statique du discriminateur « Foster Seeley ».

La relation (2) nous permet également de déterminer la susceptibilité statique χ_0, à condition que le facteur de remplissage ξ soit connu. Pour la susceptibilité statique de l'eau dopée de nitrate ferrique nous avons trouvé $3{,}03.10^{-10} \pm 5\%$ en utilisant une bobine H. F. toroïdale qui permet de déterminer plus facilement la valeur de ξ.

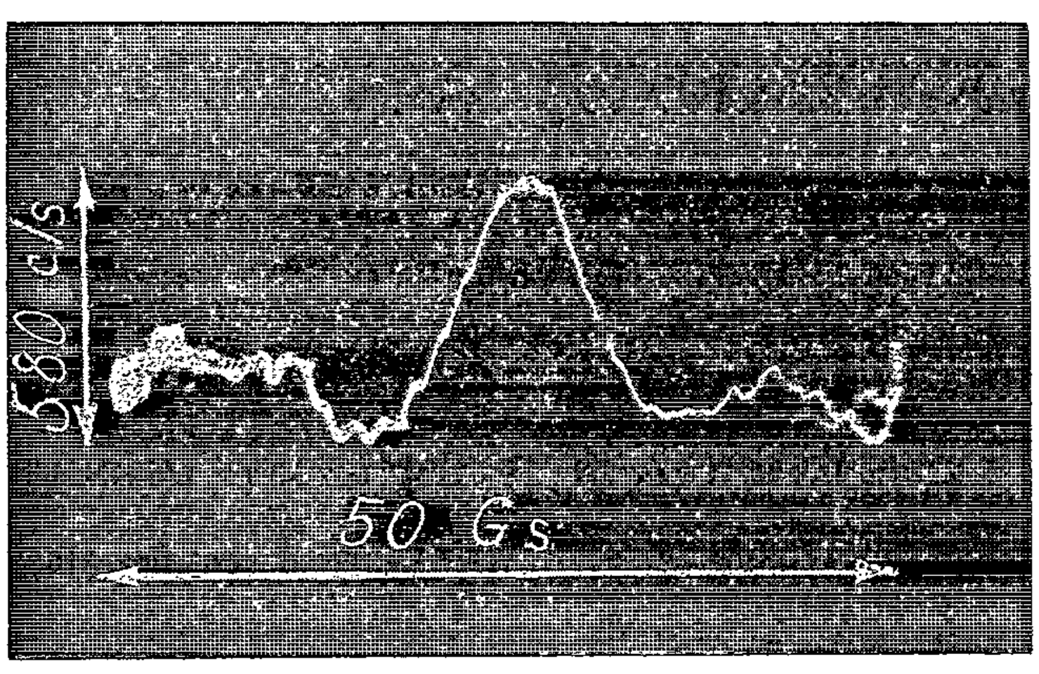


Fig. 4. — Signal de dispersion des protons d'un monocristal d'EDT à 60 MHz (le premier battement se faisait avec l'harmonique 2 de l'oscillateur local I).

L'étude du bruit en fréquence. — Nous négligeons ici le bruit d'amplitude. Nous nous limitons à l'étude des écarts de fréquence Δf par rapport à la fréquence théorique f_0 de l'autodyne.

Il devient ([2])

$$\Delta f = \frac{f_0}{2\pi}\sqrt{\frac{4\pi^2 k T r f_0}{n a^2}}. \tag{3}$$

Pour une durée d'enregistrement de 1/100 de seconde (balayage : 50 Hz), on obtient avec les valeurs numériques suivantes : $f_0 = 30$ MHz, $L = 1\,\mu$H, $Q = 100$ ($r \cong 2\Omega$), $a = 1$ V, $T = 300$ K, $n = 0{,}3\,10^6$,

$$\Delta f = 0{,}03\ \text{c/s}$$

soit 270 μV à la sortie du discriminateur.

Le bruit de fréquence d'origine thermique est par conséquent relativement faible.

Il y a d'autre source de bruit, tel que le bruit introduit par les battements ou par les fluctuations de la tension d'alimentation. Mais c'est surtout le bruit d'origine microphonique qui est le plus gênant et qui occupe une certaine largeur de bande dans le spectre des basses fréquences. Ses amplitudes sont difficiles à évaluer théoriquement. Dans l'état actuel de notre montage les amplitudes maximales observées sont de l'ordre de 2 Hz.

Conclusions. — Les calculs et les expériences ont montré, que dans le montage proposé, le bruit thermique est relativement faible. Le bruit d'origine microphonique est actuellement important. Une amélioration du montage mécanique doit permettre de réduire ce bruit. En particulier l'usage de cavités comme circuit résonnant et de diodes tunnel comme élément amplificateur éliminerait considérablement l'influence des vibrations mécaniques.

Ce montage nous semble particulièrement adapté à des expériences de saturation. Nous avons déjà noté la possibilité d'inclure un thermocouple permettant des mesures précises du champ radiofréquence. Il serait possible d'appliquer ce dispositif à la mesure de temps de relaxation et à la détection de R. N. dans les solides selon le principe imaginé par Solomon et Ezratty ([4]).

(*) Séance du 13 novembre 1963.

([1]) P. Grivet et A. Blaquière, *Le bruit de fond*, Masson, Paris, 1958.
([2]) A. Blaquière, *Annales françaises de Chronométrie*, 1953.
([3]) J. Gerber, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1962.
([4]) I. Solomon et J. Ezratty, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 78.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Section efficace d'interaction des antiprotons de moment* 3 GeV/c *avec les noyaux complexes.* Note (*) de Mlle **Françoise Bartholin**, MM. **Bernard Tinland**, **Albert Bernheim**, Mme **Brigitte Brami-Dépaux**, MM. **Jacques Bermond** et **Vicente Villar Perez** (¹), présentée par M. Francis Perrin.

Le libre parcours des antiprotons de 3,0 GeV/c avec les noyaux complexes de l'émulsion photographique a été déterminé. Compte tenu des corrections dues à la contamination du faisceau, il a été trouvé égal à 28,8 cm. Les sections efficaces d'interaction sont compatibles avec une section efficace p-neutron égale à $(112\,^{+2,9}_{-2,3})$ mb.

Un « stack » composé de 80 émulsions Ilford G_5 de dimensions 14,3 cm × 23,3 cm × 600 μm a été exposé à un faisceau d'antiprotons de moment 3 GeV/c obtenu à l'aide d'un synchrotron à protons du C. E. R. N.

1. Détermination du libre parcours moyen pour les réactions avec les noyaux. — 1° *Classification des événements.* — Les interactions des antiprotons avec les noyaux observés dans l'émulsion photographique comprennent :

a. des interactions avec les protons libres de l'émulsion (événements $\bar{p}$-p);

b. des réactions avec les noyaux complexes I, Ag, Br, S, O, N, C;

c. des diffusions élastiques des antiprotons par les noyaux complexes (diffusions dites de diffraction); celles-ci ont une probabilité d'environ 1/100 d'être supérieures à 4° dans le système du laboratoire.

Au point de vue de l'observation, les événements se classent en quatre groupes :

(1) les événements à deux branches dus à une diffusion élastique $\bar{p}$-p libre;

(2) les étoiles avec au plus une trace fortement ionisante et qui ne sont pas des diffusions élastiques $\bar{p}$-p;

(3) les étoiles avec plusieurs traces fortement ionisantes;

(4) les phénomènes ayant l'apparence d'une diffusion (une seule trace secondaire au minimum d'ionisation).

Les événements (1) sont identifiables sans difficulté par l'étude de la cinématique. Les événements (2) peuvent être attribués soit à des interactions a non élastiques, soit à des interactions b dans lesquelles l'énergie transférée au noyau à la suite du mécanisme de cascade est faible. Les événements (3) sont tous des réactions avec les noyaux complexes. Enfin les événements (4) peuvent appartenir soit au type b, soit au type c.

2° *Libre parcours moyen expérimental d'interaction.* — Une longueur de traces primaires égale à 1372 m a été explorée. Ont été relevés tous les événements de type (1), (2) et (3), ainsi que les diffusions simples d'angle

supérieur à 4°. L'étude des diffusions d'angle plus petit fait l'objet d'un travail indépendant qui sera publié ultérieurement. Nous avons ainsi obtenu 4 517 événements de type (1), (2), (3) et (4). Le libre parcours moyen brut est donc de 30,374 cm pour l'ensemble des interactions (1), (2), (3) et (4) d'angle supérieur à 4°.

3° *Contamination.* — Les antiprotons ne sont pas les seules particules présentes. Ils sont accompagnés de mésons π et de leptons μ. D'un travail de Henri Djerassi et Michel Lamy [2] effectué au C. E. R. N. par examen de clichés de chambres à bulles, nous déduisons que la contamination moyenne est pour les leptons μ $(10,7 \pm 0,78)\%$ de l'ensemble des particules, pour les mésons π $(2,6 \pm 0,43)\%$ de l'ensemble des particules.

Les auteurs n'ont pas examiné s'il existait des différences de contamination suivant la position des particules dans le faisceau. Nos résultats font ressortir que de telles différences ne sont pas exclues. Mais, compte tenu du fait que pour Djerassi et Lamy comme pour nous-mêmes, l'ensemble du faisceau a été exploré et que les critères retenus pour l'acceptation d'une trace sont les mêmes, nous estimons que les valeurs des contaminations données par les auteurs peuvent être valablement retenues dans notre cas.

4° *Libre parcours moyen de réaction avec les noyaux complexes.* — Notre méthode consiste à déterminer avec la meilleure précision, la longueur réelle $L_{\bar{p}}$ de traces d'antiprotons d'une part, le nombre réel $N_{\bar{p}}$ de réactions dues aux antiprotons d'autre part.

a. Évaluation des longueurs de traces. — Nous évaluerons les longueurs L_μ des leptons μ et L_π des mésons π par les formules approchées suivantes, tenant compte des taux de contamination :

$$L_\mu = 0,107\, nl \quad \text{et} \quad L_\pi = 0,026\, n\lambda'_\pi(1 - e^{-\Sigma'_\pi l}),$$

n étant le nombre total de traces, l la longueur moyenne suivie sur chaque trace sans interaction du type (1), (2), (3), (4), Σ'_π la section efficace macroscopique et λ'_π le libre parcours moyen correspondant pour les mésons π.

Les grandeurs n et l, données par les conditions expérimentales ont pour valeurs $n = 35\,018$ traces et $l = 4,007$ cm.

D'autre part, $\lambda'_\pi = 35,5$ cm et $\Sigma'_\pi = 0,02817\ \text{cm}^{-1}$, section efficace correspondant aux réactions des mésons π avec les noyaux de l'émulsion, pour les interactions du type (1), (2), (3) et (4) d'angle supérieur à 4° [3].

Les 1372 m de traces se décomposent en trois longueurs :

$$L_\mu = (150,14 \pm 10,9)\ \text{m}, \qquad L_\pi = (34,52 \pm 5,7)\ \text{m} \qquad \text{et} \qquad L_{\bar{p}} = (1187,34 \pm 16,6)\ \text{m},$$

valeurs qui sont d'ailleurs très proches de celles qu'on obtiendrait en négligeant simplement la section efficace Σ'_π.

b. Nombre d'événements à attribuer aux antiprotons. — Il se déduit du libre parcours moyen des π et de la longueur de traces L_π donnant 97 événe-

ments attribuables aux π. Restent donc $N_{\bar{p}} = 4\,517 - 97 = 4\,420$ événements dus aux antiprotons.

c. Obtention du libre parcours. — Nous devons ajouter à $N_{\bar{p}}$ le nombre $N_{\bar{p}E}$ d'étoiles à une branches d'angle inférieur à 4° qui n'ont pas été repérés et retrancher le nombre de diffusions vraies $\bar{p}$-noyau, d'angle supérieur à 4°.

Le calcul de $N_{\bar{p}E}$ oblige à utiliser plusieurs hypothèses :

— les événements à aspect de diffusion sont des réactions quasi élastiques $\bar{p}$-neutron lié; la probabilité d'une réaction $\bar{p}$-neutron lié est la même que celle d'une réaction $\bar{p}$-proton lié; ce type d'interaction intervient avec la même fréquence quelles que soient la nature de la particule et son énergie (supérieure à 1 GeV).

Dans ces conditions, compte tenu des résultats expérimentaux ([4]) obtenus avec les réactions quasi élastiques *p-p* à 1 GeV, nous obtenons un libre parcours de 50,64 m pour la réaction $\bar{p}$-neutron lié d'angle inférieur à 4°, ce qui correspond à l'adjonction de 23 événements. D'autre part, le calcul de la diffraction ([5]) nous conduit à retrancher 26 événements qui sont des diffusions vraies.

Enfin, tenant compte de la valeur de la section efficace $\bar{p}$-noyau d'hydrogène (78 ± 3) mb, nous devons retrancher 298 événements $\bar{p}$-p libre. Le nombre final de réactions avec les noyaux complexes est donc égal à 4119 et le libre parcours moyen cherché est de $(28{,}826\ ^{+0{,}915}_{-0{,}885})$ cm.

2. Section efficace d'interaction $\bar{p}$-neutron lié. — En utilisant les données de G. Philbert ([6]) reliant les sections efficaces d'interaction $\bar{p}$-nucléon lié $\sigma_{\bar{p}N_l}$, nous obtenons $\sigma_{\bar{p}N_l} = (98^{+16}_{-14})$ mb. Si de plus, nous admettons l'égalité des sections efficaces antiproton-proton libre et antiproton-proton lié, la section efficace de réaction $\bar{p}$-neutron lié sera

$$\sigma_{\bar{p}-n} = (112^{+29}_{-25})\ \text{mb}.$$

Ce résultat pourrait indiquer que la section efficace $\bar{p}$-n est supérieure à la section efficace $\bar{p}$-p à 3 GeV/c. Mais le calcul reste entaché des incertitudes dues au modèle nucléaire utilisé.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) Détaché de l'Université de Séville.

(2) H. Djerassi et M. Lamy, *Étude de la contamination d'un faisceau d'antiprotons de* 3 GeV/c, Rapport CERN/TC/Physics/62/2.

(3) P. Abrahamson et G. Alexander, *Nuovo Cimento*, 12, 1959, p. 1-27.

(4) *The nucleon and its interaction with pions, photons, nucleons and antinucleons* (*Annual Intern. Conf. on High Energy Physics at C. E. R. N.*, 1958, p. 74).

(5) Fernbach, Serber et Taylor, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1352; Marshak, *Mason Physics*, Mc Graw-Hill, New York, p. 265-267.

(6) G. Philbert, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1634.

(*Centre de Physique nucléaire de Lyon,*
Laboratoire de Physique-Enseignement de Paris,
Laboratoire de Physique corpusculaire de Caen
et *Laboratoire de Physique nucléaire de Clermont-Ferrand.*)

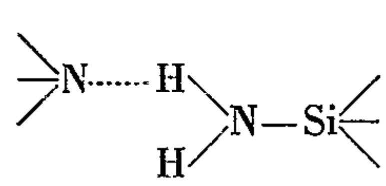
CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectroscopie infrarouge des vibrations de valence* $\nu\,(NH_2)$ *du triéthylaminosilane* $(C_2H_5)_3SiNH_2$ *en solution dans divers solvants accepteurs ou donneurs de protons.* Note (*) de Mme **Annette Marchand**, Mlle **Marie-Thérèse Forel** et M. **Jacques Valade**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude, dans différents solvants, des modifications du spectre infrarouge de $(C_2H_5)_3SiNH_2$ dans la région des vibrations $\nu\,(NH)_2$ permet de mettre en évidence les propriétés de donneur et d'accepteur de protons de cette molécule aminosiliciée.

Dans le cadre de travaux de recherche sur l'obtention et les propriétés des amino- et diaminosilanes ([1]), l'étude systématique, par spectrographie infrarouge, de l'influence des solvants sur la vibration de valence $\nu\,(NH)$ de la molécule $(C_2H_5)_3SiNH_2$ a été entreprise. La méthode est identique à celle employée pour la détection des propriétés acides et basiques des amines aromatiques [([2]), ([3]), ([4])]. Nous rapportons ici les premiers résultats relatifs à ce type de molécules aminosiliciées.

Les figures 1 à 4 représentent les spectres de ce composé dans différents solvants : dans le tétrachlorure de carbone, nous attribuons les bandes 3 401 et 3 473 cm^{-1} respectivement à $\nu_s\,(NH_2)$ et $\nu_a\,(NH_2)$. Nous avons vérifié que, pour des concentrations inférieures à 5 moles/l, il n'y a pas auto-association.

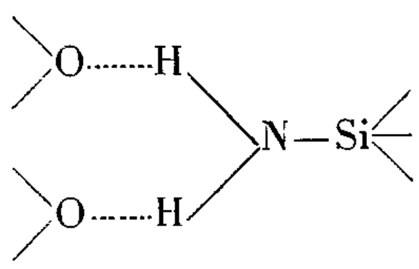
Dans la triéthylamine pure, on observe quatre bandes. L'étude de mélanges ternaires permet de conclure, comme le montre la figure 3, que les deux absorptions voisines de 3 483 et 3 405 cm^{-1} correspondent à des molécules libres et que les absorptions 3 460 et 3 315 cm^{-1} sont dues à des molécules associées. Par comparaison avec le comportement de la parabromoaniline ([3]), nous pensons qu'un seul des hydrogènes du groupement NH_2 établit une laison avec l'atome d'azote (complexe de type 1-1).



(I)

Dans le tétrahydropyranne et l'éther dibutylique (*fig.* 1 et 2) on retrouve la présence de molécules libres, caractérisées par la bande voisine de 3 400 cm^{-1}; le complexe 1-1 se manifeste par deux absorptions à 3 462 $\pm$ 4 cm^{-1} et 3 380 $\pm$ 5 cm^{-1}. Avec l'éther dibutylique, la bande

libre subsiste encore à — 70°C, et il n'est pas possible de mettre en évidence un complexe de type 1-2, comme on l'a observé pour la parabromoaniline ([3]).



(II)

Avec le dioxanne, le diméthylsulfoxyde et la tétraméthylurée, nous avons montré, grâce à la méthode des solvants mixtes ([5]), que les deux seules bandes observées correspondent à des complexes de type 1-1.

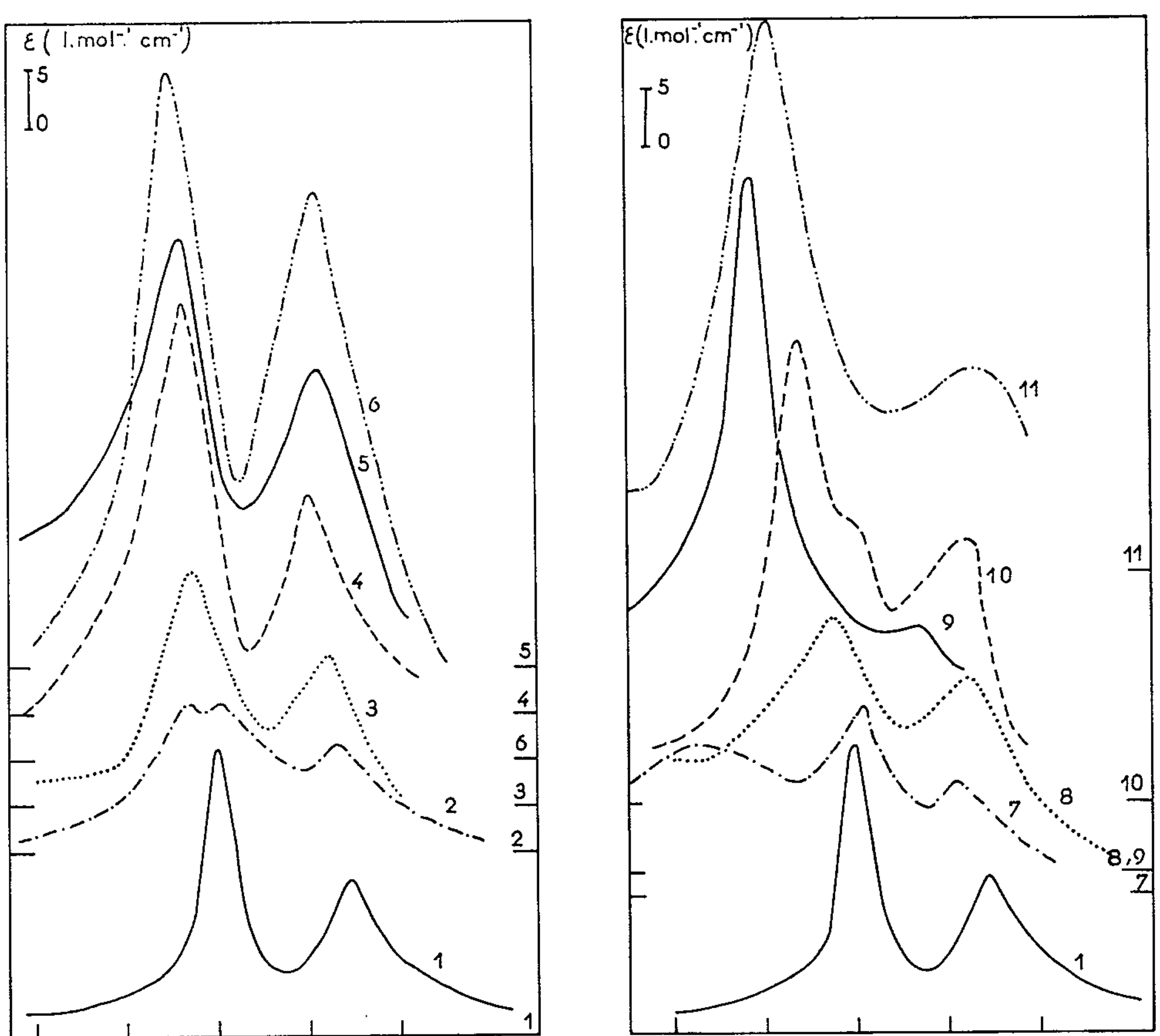


Fig. 1 et 2. — Spectres des vibrations de valence ν (NH_2) du triéthylaminosilane dissous dans différents solvants : 1, tétrachlorure de carbone; 2, éther dibutylique; 3, acétophénone; 4, acétone; 5, cyclohexanone; 6, dioxanne; 7, triéthylamine; 8, acétonitrile; 9, diméthylsulfoxyde; 10, tétrahydropyranne; 11, tétraméthylurée.

[Concentration de $(C_2H_5)_3SiNH_2$: environ 2 moles/l. Épaisseur de cellule : 0,1 mm.]

Spectromètre Perkin-Elmer, modèle 112, prisme LiF, largeur spectrale de fente : 4 cm^{-1}.

Les traits ——— indiqués sur l'axe des ordonnées correspondent aux zéros des différentes courbes, le nombre superposé correspond au solvant.

L'acétophénone, l'acétone, la cyclohexanone et l'acétonitrile, employés purs ou en solvant mixte, ne donnent lieu qu'à deux bandes d'absorption, dont les fréquences diminuent quand la proportion de solvant accepteur de proton augmente. Il n'est donc pas possible de dire si les fréquences

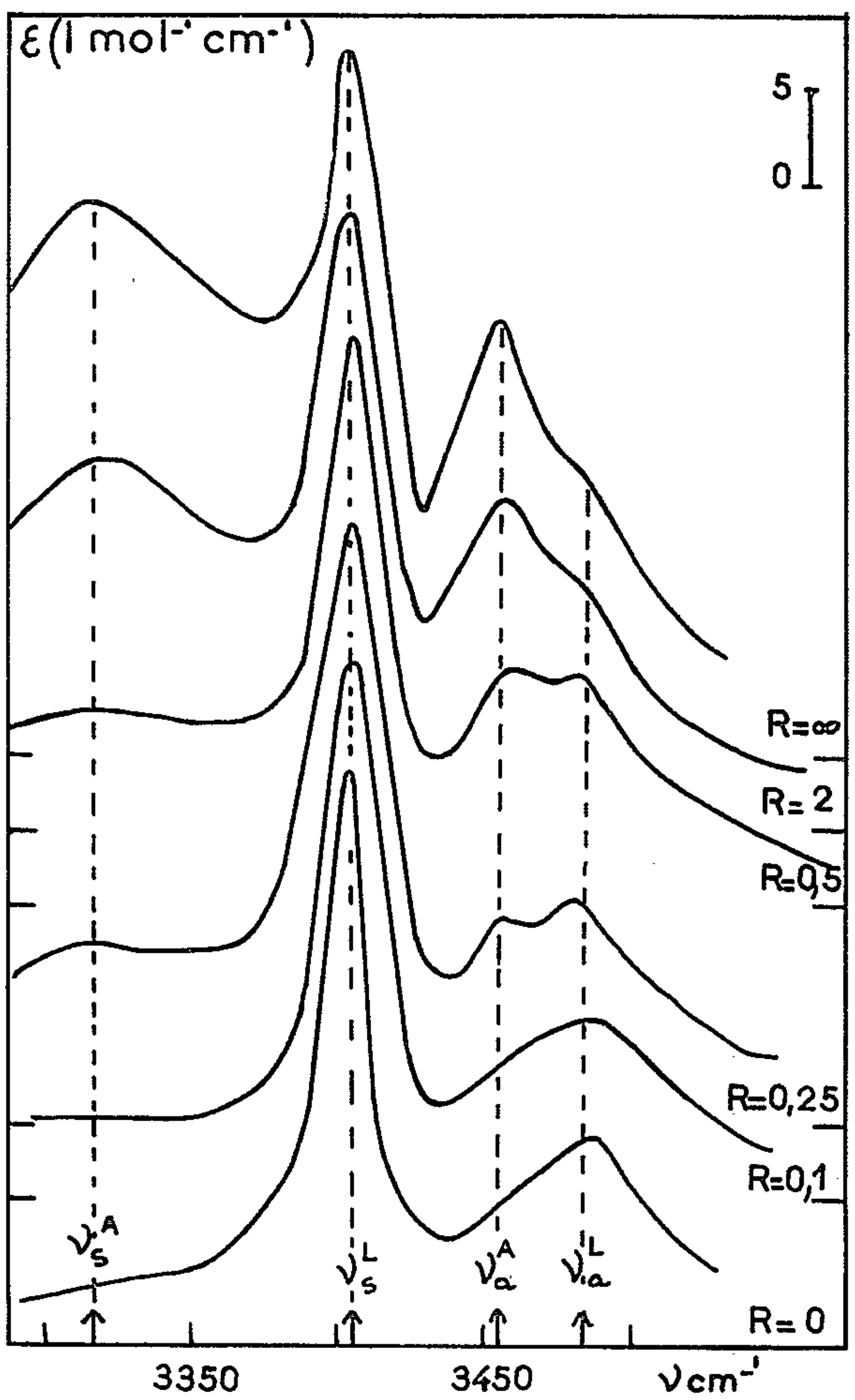


Fig. 3. — Spectres des vibrations de valence ν (NH_2) du triéthylaminosilane dans des mélanges d'hexane et de triéthylamine.

[Concentration de $(C_2H_5)_3SiNH_2$: 2 moles/l. Épaisseur de cellule : 0,2 mm.]

ν_a^L et ν_a^A correspondent aux vibrations ν antisymétriques libre et associée.

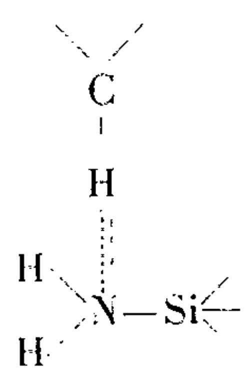
ν_s^L et ν_s^A correspondent aux vibrations ν symétriques libre et associées.

R, rapport molaire de triéthylamine et d'hexane.

Autres conditions : *voir* figures 1 et 2.

sont déplacées par simple effet de solvant, ou s'il y a formation de complexe moléculaire, les bandes étant trop rapprochées pour être résolues. Cependant, comme les spectres obtenus pour le triphénylaminosilane $(C_6H_5)_3SiNH_2$ en solution dans des mélanges de cyclohexanone et de tétrachlorure de carbone, montrent l'existence d'un complexe 1-1, nous pensons qu'il en est de même dans le cas de $(C_2H_5)_3SiNH_2$.

Le spectre de $(C_2H_5)_3SiNH_2$ dans le chloroforme (*fig.* 4) montre que cette molécule, comme les anilines substituées [(2), (3)], peut jouer aussi le rôle d'accepteur de protons.



(III)

On distingue, en effet, les bandes vers 3 478 et 3 401 cm^{-1} des molécules libres, et les bandes 3 437 et 3 371 cm^{-1} correspondant au complexe (III).

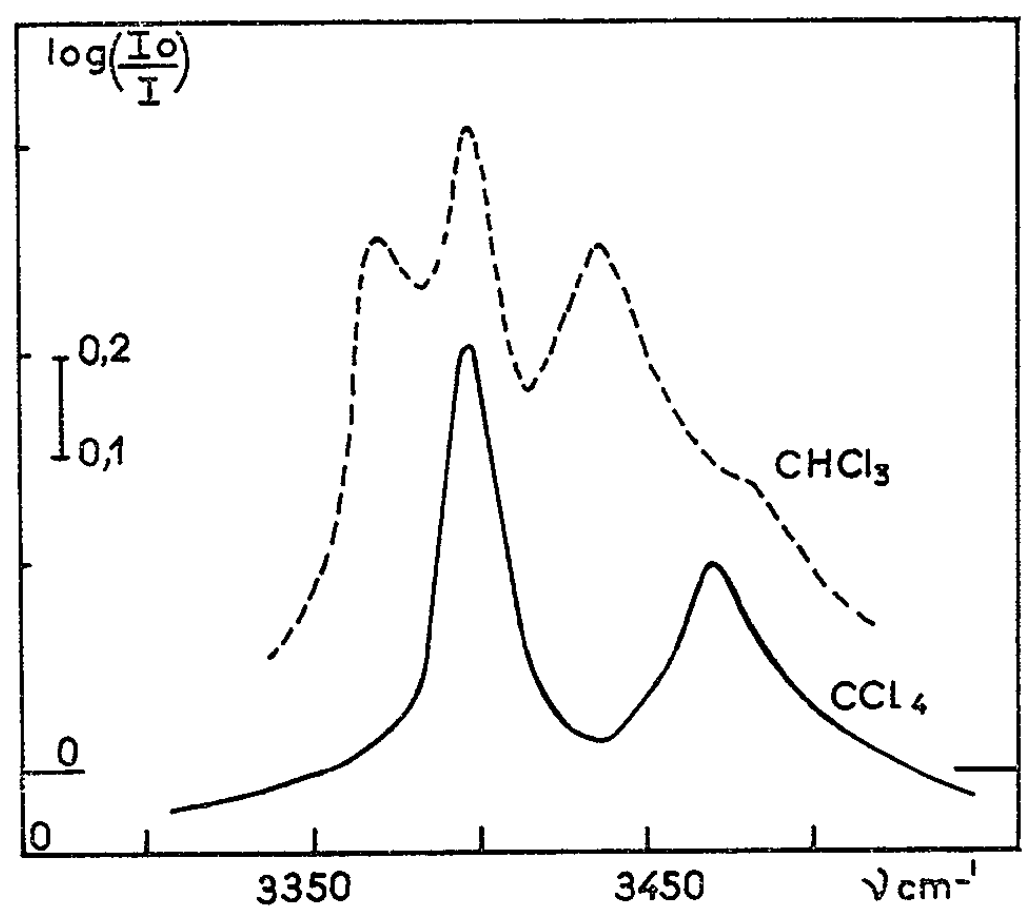


Fig. 4. — Comparaison des spectres de vibration de valence ν (NH_2) du triéthylaminosilane dissous dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. [Concentration de $(C_2H_5)_3SiNH_2$: dans CCl_4, 1 mole/l; dans $CHCl_3$, 2 moles/l. Épaisseur de cellule : 0,2 mm.] Autres conditions : *voir* figures 1 et 2.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) J. Valade, F. Métras et R. Calas, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1532; A. Marchand, M.-T. Forel, F. Métras et J. Valade, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 1142 et *Ibid.*, 1963 (sous presse); J. Valade et F. Métras, *Bull. Soc. Chim.*, 1963 (sous presse).

(2) C. Garrigou-Lagrange, *Thèse Sciences*, Bordeaux, 1962.

(3) J. Lauransan, *Thèse* 3e *cycle*, Bordeaux, 1963; P. Pineau et J. Lauransan, *J. Chim. Phys.* (en préparation).

(4) M.-L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 1963 (sous presse).

(5) J. Lascombe, *Thèse Sciences*, Bordeaux, 1960.

(*Laboratoires de Chimie organique et de Spectroscopie infrarouge, Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Agrégation du nitrate de trilaurylamine en solution dans les diluants peu polaires.* Note (*) de MM. **Daniel Courisse** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

L'agrégation du nitrate de trilaurylamine (TLA) en solution organique a été démontrée. Elle dépend de la polarité du diluant et de la concentration de la solution.

Les résultats publiés concernant l'extraction liquide-liquide des acides minéraux par les solutions organiques d'amines tertiaires ne sont pas tous concordants. Pour expliquer ces anomalies, l'hypothèse d'une agrégation du sel d'amine a été faite dès 1956 [1]. L'influence du diluant sur le mécanisme de la salification de l'amine a été montrée [[2], [3]]. Cette influence peut être expliquée par l'hypothèse d'une agrégation du sel d'amine dans les diluants peu polaires. La présente étude prouve directement l'existence de ces agrégats et montre l'influence de la polarité du diluant sur leur formation.

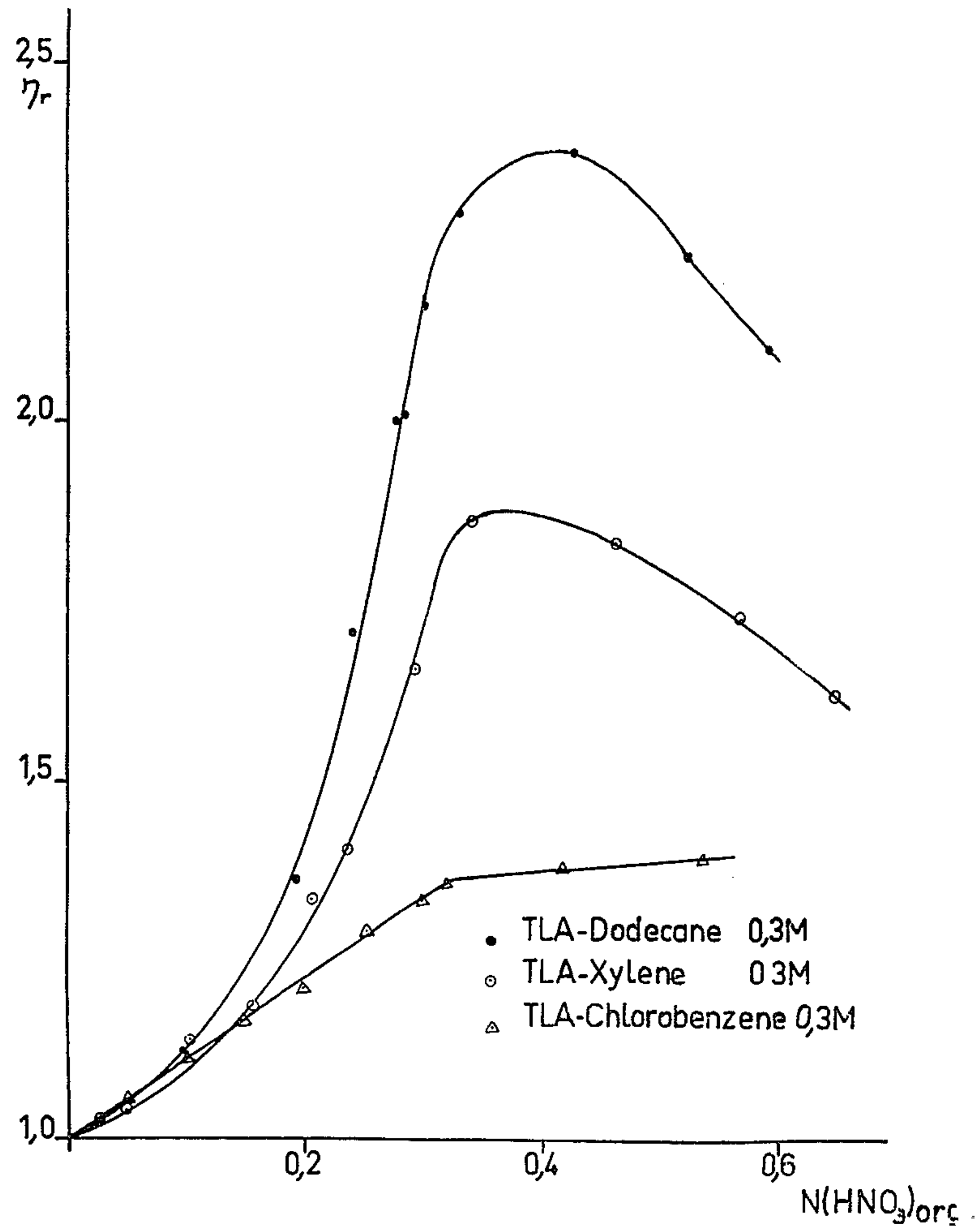


Fig. 1.

Les solutions organiques étudiées ont été préparées par agitation de volumes égaux de solution aqueuse nitrique et de solution organique de TLA. L'agrégation a été mise en évidence par l'étude de la variation de la viscosité des solutions en fonction de l'acidité nitrique extraite et par ultracentrifugation. Ces résultats sont confirmés par la loi de l'équilibre

$$[\mathrm{TLA}]_{\mathrm{org}} + [\mathrm{HNO_3}]_{\mathrm{aq}} \rightleftharpoons [\mathrm{TLAHNO_3}]_{\mathrm{org}}.$$

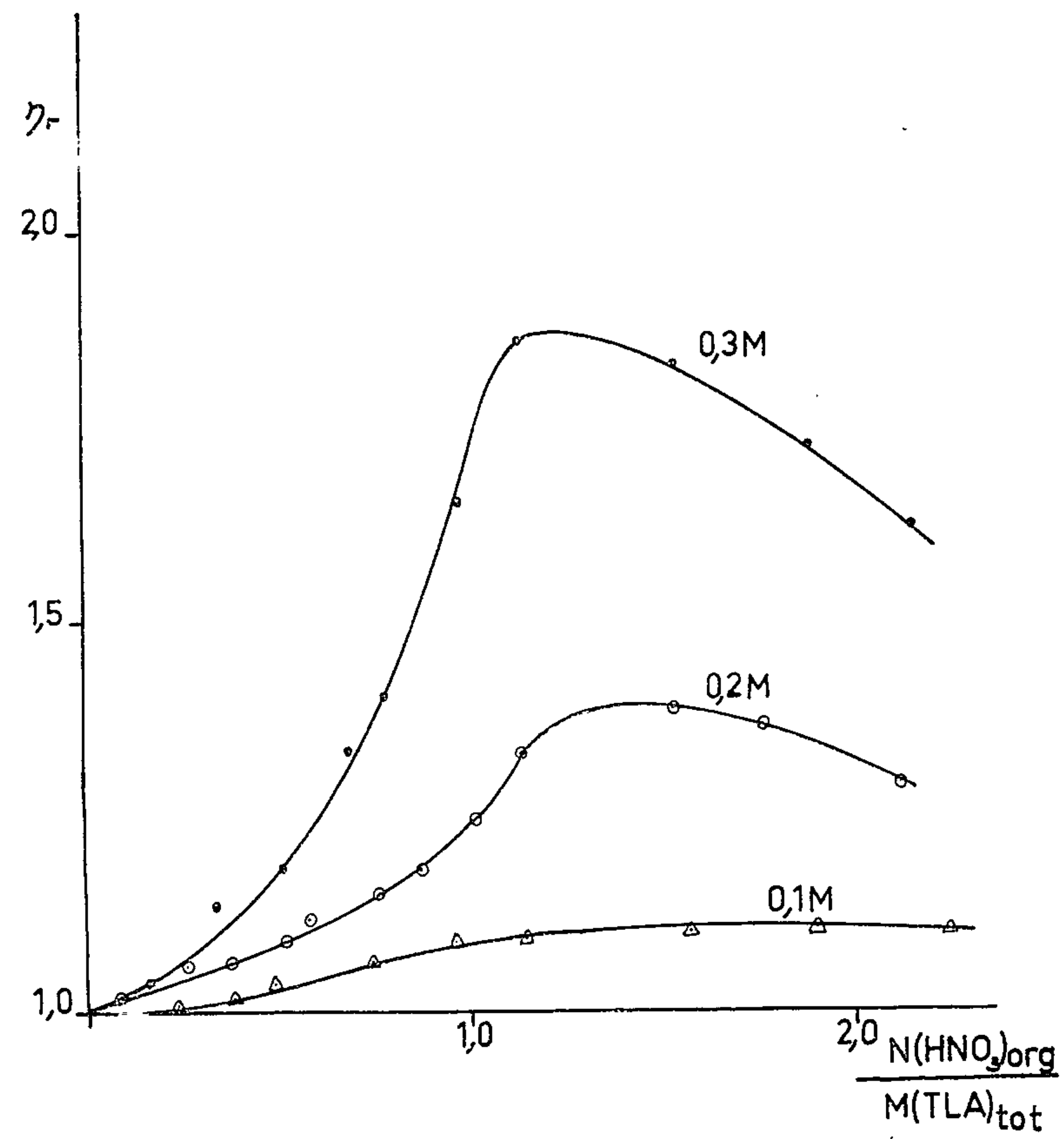


Fig. 2.

En effet s'il n'y a pas agrégation la loi doit s'écrire

$$K = \frac{[\mathrm{TLAHNO_3}]_{\mathrm{org}}}{[\mathrm{TLA}]_{\mathrm{org}} \times [\mathrm{H^+}]_{\mathrm{aq}} \times [\mathrm{NO_3^-}]_{\mathrm{aq}}} = \mathrm{Cte} \qquad \text{avec ici} \quad [\mathrm{H^+}]_{\mathrm{aq}} = [\mathrm{NO_3^-}]_{\mathrm{aq}}.$$

Par contre s'il y a agrégation et si l'activité du nitrate de TLA dans les agrégats est constante la loi doit s'écrire

$$P = [\mathrm{TLA}]_{\mathrm{org}} \times [\mathrm{H^+}]_{\mathrm{aq}} \times [\mathrm{NO_3^-}]_{\mathrm{aq}} = \mathrm{Cte}.$$

Appareillage. — Les viscosités ont été mesurées avec un viscosimètre à capillaire type Afnor-T-60-100.

Réactifs utilisés. — Nous avons utilisé la TLA fournie par les laboratoires Rhône-Poulenc. Ceux-ci garantissent une teneur en amine secondaire inférieure à 2 %.

Le dodécane est obtenu par distillation de dodécane technique. C'est un mélange d'hydrocarbures saturés contenant 12 atomes de carbone par molécule.

Le xylène RP et le chlorobenzène pur Prolabo ont été utilisés sans purifications spéciales.

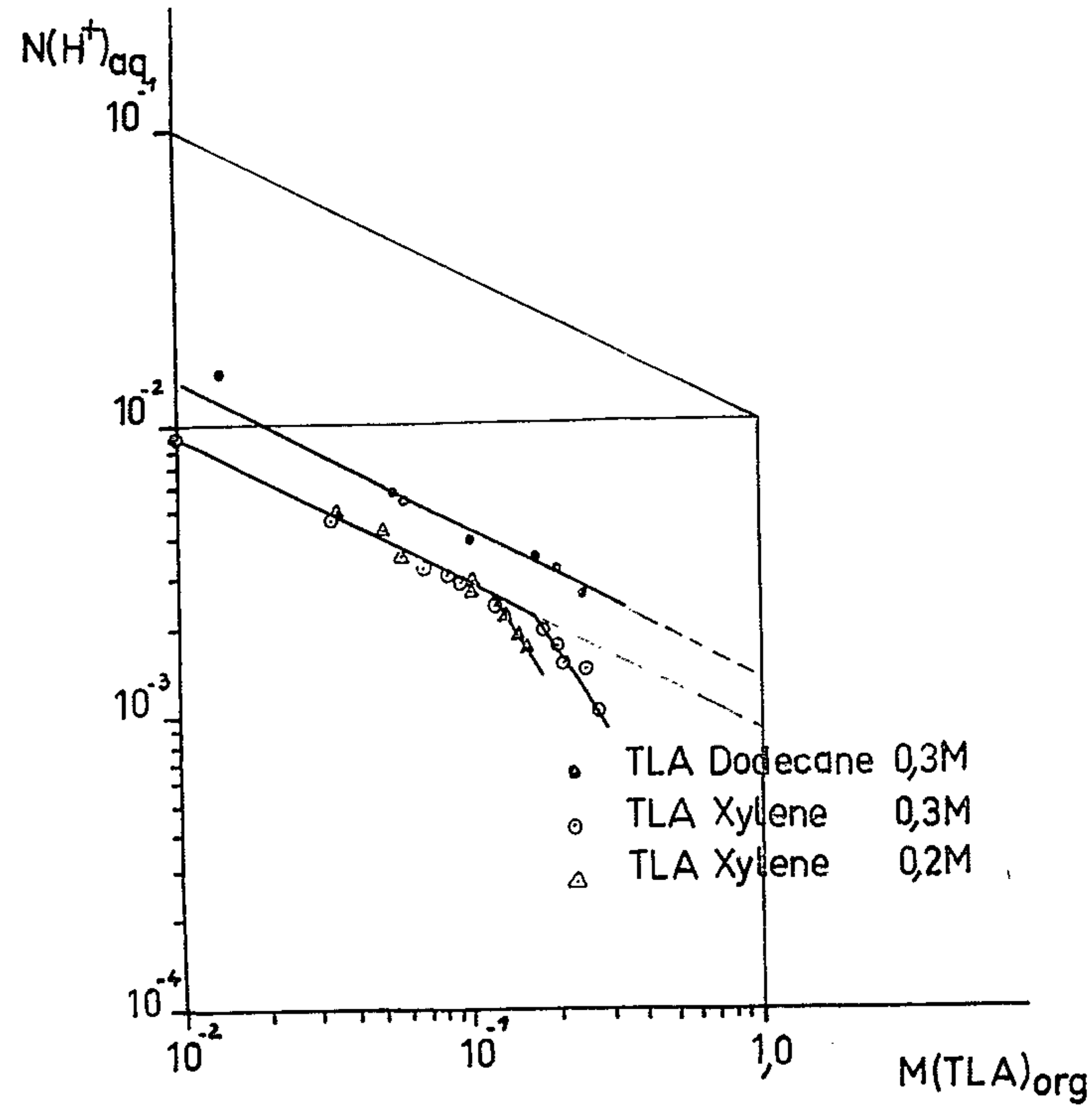


Fig. 3.

La variation parabolique de la viscosité des solutions de TLA 0,3 M dans le dodécane, 0,3 M et 0,2 M dans le xylène indique une agrégation du nitrate d'amine (*fig.* 1 et 2). Ceci est confirmé par l'ultracentrifugation d'une solution dans le dodécane correspondant au maximum de viscosité. Avec une accélération 100 000 g, après 15 h, deux tranches de liquide séparées par une longueur de 4 cm présentent des concentrations en nitrate d'amine dans le rapport 1,45 : 1. De plus, avec les réactifs utilisés, la loi de l'équilibre à $(22 \pm 2)^{\circ}C$ est $P = (2 \pm 0,3).10^{-6}$ dans le dodécane et dans le xylène à $(30 \pm 0,5)^{\circ}C$ elle s'écrit $P = (8 \pm 0,8).10^{-7}$ pour des concentrations du nitrate de TLA supérieures à 0,1 M (*fig.* 3).

Par contre la polarité du chlorobenzène empêche la formation des agrégats dans une solution 0,3 M de nitrate de TLA comme le montre la variation linéaire de la viscosité (*fig.* 1). Ceci est confirmé par la loi d'extraction à $(30 \pm 0,5)^{\circ}C$ qui s'écrit $K = (2,5 \pm 0,5).10^{6}$.

Pour une solution 0,1 M de TLA dans le xylène la variation de la viscosité semble encore légèrement parabolique (*fig.* 2). L'existence d'agrégats semble confirmée par le fait que l'écoulement du fluide dans le capillaire n'est pas newtonien. La loi d'équilibre est dans ce cas une loi d'action de masse à puissance fractionnaire. Les phénomènes se présentent qualitativement de la même façon pour une solution de TLA 0,1 M dans le dodécane.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) K. A. ALLEN, *J. Phys. Chem.*, 60, février 1956, p. 239.
(2) J. M. P. J. VERSTEGEN, RCN-1.
(3) J. M. P. J. VERSTEGEN, *Trans. Faraday Soc.*, 58, septembre 1962, p. 1878.

(*Département du Plutonium, C. E. A., Fontenay-aux-Roses et École Centrale des Arts et Manufactures.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'adsorption de l'acide laurique sur le dioxyde de titane pulvérulent par la méthode des restes.* Note (*) de MM. **Jean Petit**, **Mihailo Jačović**, **Jean-Paul Helme** et **Georges Bosshard**, présentée par M. Georges Champetier.

L'utilisation de la méthode des restes permet de mettre en évidence l'adsorption d'une couche monomoléculaire d'acide laurique par un échantillon de dioxyde de titane. Cette couche est indépendante de la concentration en acide laurique en solution dans un carbure aliphatique.

Une méthode simple, habituellement utilisée pour déterminer les quantités de substance adsorbée par un solide pulvérulent, consiste à dissoudre cette substance dans un corps en principe non adsorbable, et à déterminer, après avoir immergé le solide dans la solution, la variation de concentration de l'adsorbat dans cette solution.

Toutefois, il est impossible par ce moyen de mettre en évidence une adsorption éventuelle du solvant et les mesures manquent de précision aux concentrations élevées.

Au cours d'une étude sur l'adsorption de polycondensats (résines du type polyesters) par de l'oxyde de titane, l'utilisation de la méthode des restes, employée par Champetier [1] pour les combinaisons moléculaires d'addition des dérivés cellulosiques, nous a semblé devoir donner des résultats dignes de foi.

La complexité des résines utilisées a nécessité une mise au point de l'application de cette méthode avec des corps plus simples et mieux définis.

Dans cette intention, l'oxyde de titane a été utilisé comme solide adsorbant, l'acide laurique comme corps adsorbable, et un mélange de carbures d'hydrogène aliphatiques saturés comme corps inactif.

Caractéristiques principales des corps utilisés :

Oxyde de titane. — Oxyde de titane pigmentaire industriel, structure de rutile, sans traitement de surface, pureté 99 %, surface spécifique : 3,2 m^2/g (par perméabilité gazeuse), 4,2 m^2/g (par méthode BET). Les photographies au microscope électronique font apparaître une forme sensiblement ellipsoïdale, très régulière.

Acide laurique. — Acide laurique commercial, pureté contrôlée 99,5 %.

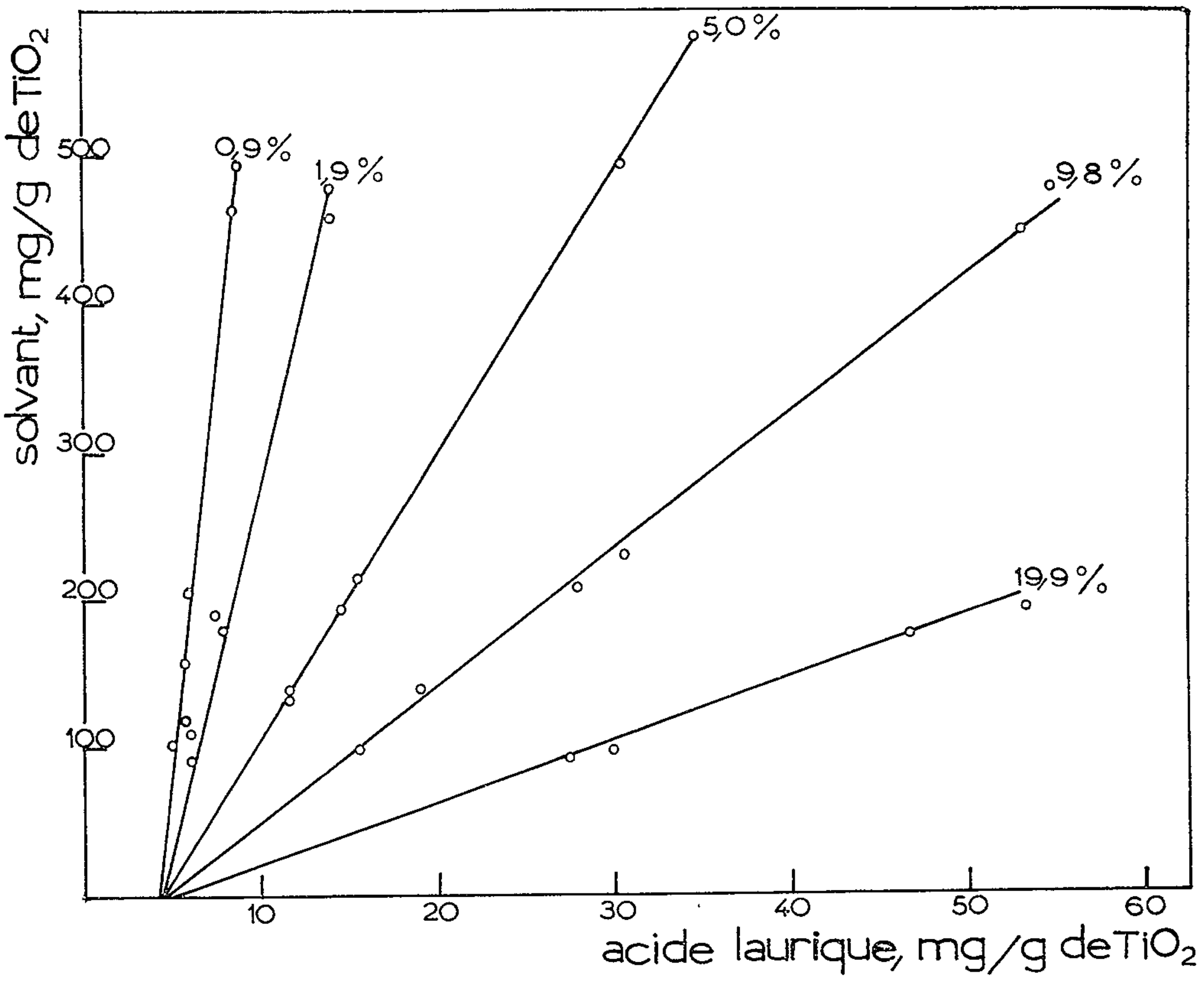
Solvant. — Solvant aliphatique commercial, débarrassé d'hydrocarbures non saturés et aromatiques par sulfonation. Seule a été employée la fraction distillant entre 172 et 176°. Teneur en *n*-décane : 64 %, et trois autres alcanes.

Appareillage. — Il s'agit d'une petite presse à piston de bronze; le fond d'acier du cylindre est perforé et supporte une fine toile métallique servant elle-même de support à une rondelle de papier filtre. L'ensemble

est facilement démontable et l'étanchéité du piston est assurée par une rondelle de téflon. L'essorage progressif est effectué au moyen d'une presse hydraulique.

Les expériences faites à diverses concentrations de la solution en acide laurique, ont été menées de la manière suivante :

Une quantité déterminée d'oxyde de titane est mise en suspension dans trois fois son poids de solution d'acide laurique par agitation prolongée. Elle est immédiatement centrifugée afin de séparer la solution limpide du culot de centrifugation. Ce dernier est transféré dans la presse pour y être soumis à des essorages successifs.



Les analyses des diverses phases ont porté sur :

— les compositions initiales et après adsorption de la solution utilisée;

— les diverses compositions du gâteau pressé à divers stades : solvant résiduel, acide laurique, oxyde de titane.

Les résultats expérimentaux sont portés sur le diagramme classique : chaque point représente les quantités totales de solvant et d'acide laurique en milligrammes pour 1 g d'oxyde de titane à chaque stade d'essorage.

Il est possible de constater :

Pour une concentration déterminée d'acide laurique, les divers points se trouvent parfaitement alignés, prouvant un équilibre définitif solution-solide ayant adsorbé l'acide laurique.

En opérant à diverses concentrations, les diverses droites obtenues convergent en un point situé sur l'axe des abscisses, prouvant ainsi qu'une quantité invariable d'acide laurique est fixée sur la surface des grains d'oxyde de titane.

Dans les conditions opératoires utilisées, il ne se fixe pas de solvant, cette particularité ne pouvant être mise en évidence par les méthodes employées jusqu'ici.

Les résultats numériques indiquent des valeurs comprises entre 4 et 5 mg d'acide laurique fixés par gramme de pigment. En admettant une surface de 20 $Å^2$ pour la molécule d'acide laurique au maximum de compression, c'est-à-dire que 1 g est susceptible de recouvrir en couche monomoléculaire une surface de 605 m^2, les valeurs trouvées ici correspondent respectivement à des surfaces de 2,42 et 3,025 m^2. Compte tenu de la précision des mesures, ces résultats correspondent très sensiblement à une couche monomoléculaire fixée irréversiblement par l'oxyde de titane, quelle que soit la concentration initiale.

En vue de comparer cette méthode à la méthode classique, nous avons constaté un bon accord de cette dernière aux faibles concentrations (jusqu'à 5 % environ en acide laurique), mais la précision des mesures devient illusoire au-delà.

Des essais menés, en remplaçant l'acide laurique par une résine alkyde modifiée aux acides gras d'huile de lin, montrent pour chaque concentration un état d'équilibre mis en évidence par l'alignement des points expérimentaux. Cependant la convergence des diverses droites n'est pas aussi nette que dans le cas du corps pur. Ce phénomène peut être dû : soit aux imperfections de la méthode de dosage, soit au fait qu'il ne s'agit pas d'une espèce chimique définie; ce mélange de macromolécules comporte des fonctions variées venant perturber une répartition régulière à la surface du solide.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) G. CHAMPETIER, *Ann. Chim.*, 20, 1933, p. 5.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise
et *Laboratoire de Recherches des Établissements Robbe,*
Dieppe, Seine-Maritime.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Effets de paroi dans le craquage du méthane à 1000°C* [1]. Note (*) de MM. **Jean-Eugène Germain** et **René Sceur**, présentée par M. Paul Pascal.

La nature chimique de la paroi du tube, son âge et les traitements préliminaires (par l'oxygène ou par l'hydrogène) influent notablement sur la vitesse d'initiation de la réaction de craquage du méthane à 1000°C dans un système dynamique, alors que le facteur de branchement φ n'est pas affecté.

Ceci confirme la nature homo-hétérogène de cette réaction (initiation à la paroi, et branchement en phase gaz).

Dans une publication antérieure [2], nous avons étudié la phase initiale du craquage thermique du méthane dans un réacteur tubulaire à 1000°C, dans une zone de conversion inférieure à 1 %, et montré que la relation :

$$\text{Log}\,\tau = \varphi t + \text{Log}\frac{2 v_i}{a\varphi} \tag{1}$$

dans laquelle :

τ est le taux de craquage (variant de 0 à 0,01 environ);

t le temps de contact (s) (0 à 0,7 s environ);

v_i la vitesse d'initiation (mole/l.s);

a la concentration initiale en méthane ($0{,}96.10^{-2}$ mole/l à 1000°C sous 1 atm);

φ le facteur de branchement (s^{-1})

représente bien les résultats expérimentaux et permet de mesurer v_i et φ.

Le facteur de branchement φ varie peu dans les diverses expériences à 1000°C utilisant différents tubes, tandis que la vitesse d'initiation v_i varie considérablement.

Dans les deux séries d'essais suivants, cette conclusion est étendue à tout un domaine de température (950 à 1020°) pour deux tubes de silice de même rapport surface/volume, l'un neuf, l'autre âgé (tableau I).

TABLEAU I.

Réacteur n° 2 (silice, $\frac{S}{V} = 4$) usagé.

T (°C).	φ.	$\log\varphi$.	$\log v_i$.
950	1,45	0,160	−5,50
970	2,20	0,340	−5,23
1000	4,00	0,600	−4,88
1020	5,00	0,700	−4,68

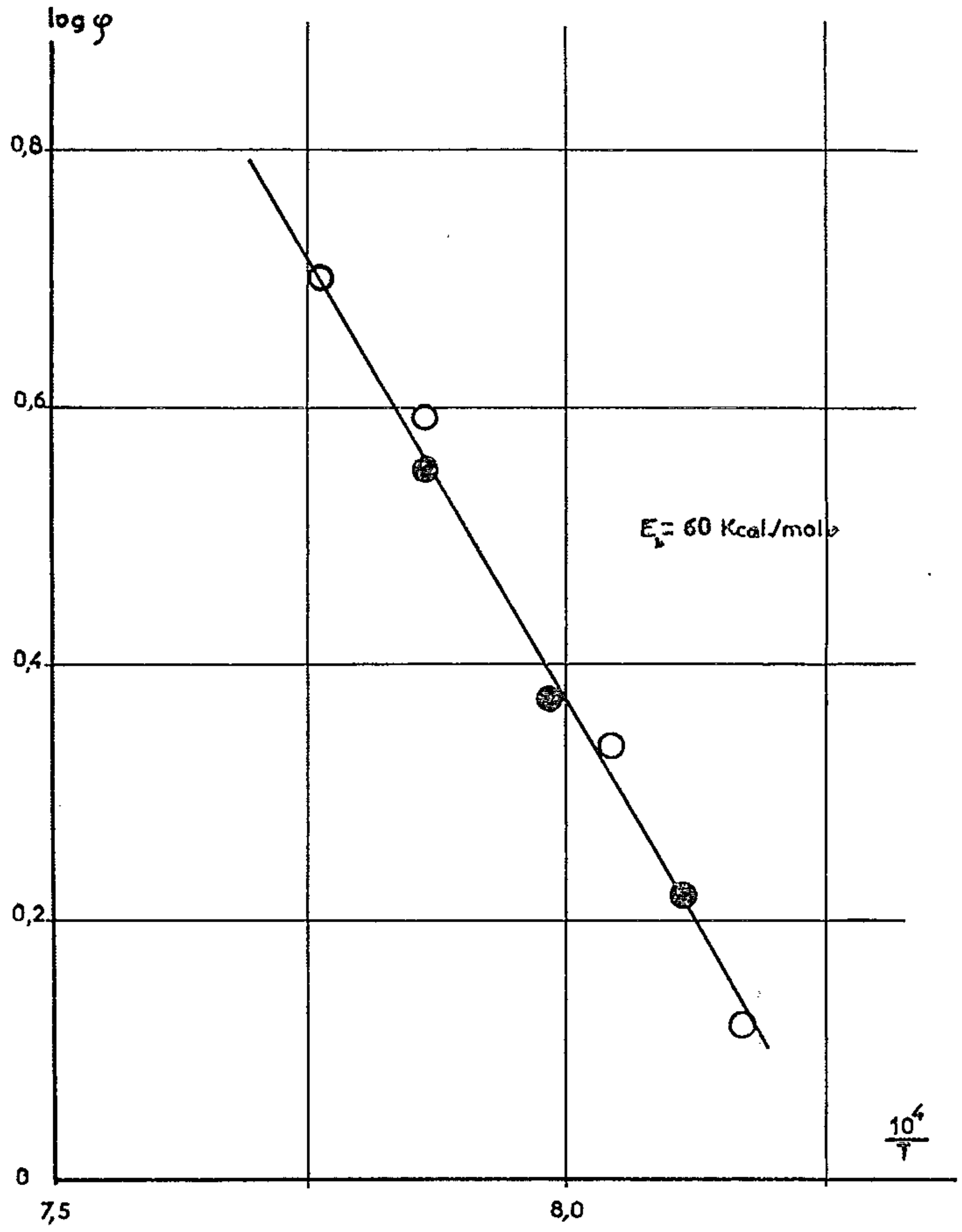
Réacteur n° 7 (silice, $\frac{S}{V} = 4$) neuf.

T (°C).	φ.	$\log\varphi$.	$\log v_i$.
960	1,67	0,22	−5,13
980	2,40	0,38	−4,98
1000	3,60	0,55	−4,73

On a porté sur un graphique d'Arrhenius : log φ, $1/T^0K$, les points des deux séries. Il est remarquable qu'ils se placent sur une même droite (*fig.* 1) dont la pente donne une énergie d'activation

$$E_b = 60 \text{ kcal/mole}$$

pour le processus de branchement. Ceci apporte une preuve décisive de la nature homogène de ce processus, qui ne dépend pas du réacteur utilisé.



Par contre, les graphiques d'Arrhenius : log v_i, $1/T^oK$ donnent pour la vitesse d'initiation des énergies d'activation très différentes selon le tube :

Réacteur n° 2 : $E_i = 92$ kcal/mole;

Réacteur n° 7 : $E_i = 75$ kcal/mole.

Le processus d'initiation dépend donc considérablement de la nature et de l'état des parois du tube; pour le tube de silice neuf, l'énergie d'activation est nettement plus faible.

Ces mesures de v_i nous ont permis en outre de mettre en lumière les faits suivants :

a. La vitesse d'initiation dépend de l'atmosphère (gaz oxydant ou réducteur) du tube avant l'essai de craquage.

Dans la technique usuelle, on brûle après chaque essai le dépôt carboné par l'oxygène (30 mn) et purge rapidement à l'azote avant l'essai suivant, toujours à 1000°C (traitement oxydant).

Nous avons ainsi modifié cette procédure : le passage de l'oxygène (30 mn) et la purge à l'azote sont suivis d'un passage d'hydrogène (2 h) et d'une nouvelle purge avant l'essai (traitement réducteur).

On note que la vitesse d'initiation est légèrement abaissée par le traitement réducteur, le facteur de branchement gardant sa valeur habituelle $4\ s^{-1}$. Ceci est vrai pour les réacteurs de silice et d'alumine (tableau II).

TABLEAU II.

	φ.	$10^6.v_i$.	Δv_i (%).
Réacteur n° 4 $\left(\text{alumine}, \frac{S}{V} = 4\right)$.			
Traitement oxydant	4,0	3,26	15
» réducteur	4,0	2,76	
Réacteur n° 1 $\left(\text{silice}, \frac{S}{V} = 5,5\right)$.			
Traitement oxydant	3,8	2,38	19
» réducteur	3,8	1,94	

b. Si l'on recouvre l'intérieur d'un tube de silice par une mince couche d'acide borique, la vitesse d'initiation est fortement abaissée, et la nouvelle paroi est insensible au traitement oxydant ou réducteur (tableau III).

TABLEAU III.

Réacteur n° 6 $\left(\text{silice}, \frac{S}{V} = 4\right)$, $T = 1000°C$.

		φ.	$10^6.v_i$.	Δv_i (%).
Tel quel	Traitement oxydant	3,8	3,92	10
	» réducteur	3,7	3,54	
Traité à l'acide borique	Traitement oxydant	3,9	1,85	0
	» réducteur	4,0	1,85	

Il nous paraît pour l'instant difficile d'expliquer ces divers effets de parois.

On peut rapprocher l'influence des traitements préliminaires à l'oxygène ou à l'hydrogène des effets observés dans la pyrolyse du méthane sur oxyde de chrome-alumine ([3]), bien qu'on voie mal ici le processus exact de réduction ou d'oxydation de la paroi SiO_2 ou Al_2O_3.

Le traitement borique est bien connu en cinétique comme moyen d'abaisser les effets de parois.

En tous cas, ces phénomènes expliquent la difficulté d'une étude cinétique correcte du craquage thermique du méthane vers 1000°C dans les réacteurs tubulaires, et prouvent amplement la nature homo-hétérogène de cette réaction, dans ces conditions.

Ils forment la transition entre la décomposition purement hétérogène (catalytique) observée aux basses températures dès 300° sur certains métaux (Ni, Co), et la décomposition homogène aux très hautes températures vers 2 000° (arc, flammes, tube de choc).

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) 8e publication de la série *Craquage du méthane dans un réacteur tubulaire.*

(2) J.-E. GERMAIN et R. SUEUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1006.

(3) J.-E. GERMAIN et J. FRÉMEAUX, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 261.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Lille.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la localisation de l'espace réactionnel à une électrode monotubulaire à triple contact.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay, Guy Bronoël** et **Eugène Levart**, présentée par M. Georges Champetier.

La détermination à l'aide de mesures électrochimiques et d'observations radiographiques de la relation existant entre le débit d'électrodes monotubulaires $Ag/KOH/O_2$ et leur diamètre permet de localiser la zone réactionnelle efficace et de préciser la notion de réaction dite de ligne.

Les électrodes poreuses d'argent sont couramment utilisées comme cathodes pour la réduction de l'oxygène dans les piles à combustible [1]. Leur fonctionnement est encore peu connu surtout lorsqu'il s'agit d'électrodes partiellement immergées, dites à triple contact [2]. En effet, l'analyse des phénomènes dont elles sont le siège nécessite l'emploi de modèles élémentaires, appropriés, difficiles à réaliser. Dans une Note précédente [3], après avoir défini les caractéristiques que doit posséder une électrode monotubulaire pour simuler valablement un élément constitutif de la structure poreuse, nous en avons exposé la réalisation. De même, le dispositif expérimental permettant les essais électrochimiques sur de telles électrodes modèles y a été décrit.

Les expériences exposées dans la présente Note ont été effectuées sur des électrodes monotubulaires d'argent en vue de préciser les phénomènes spécifiques qui caractérisent la réduction de l'oxygène lorsqu'elle a lieu dans les conditions du triple contact. Ces expériences consistent à déterminer la relation existant entre le comportement électrochimique d'une électrode monotubulaire $Ag/KOH/O_2$ et son diamètre (entre 0,05 et 0,4 mm). Comme grandeur caractéristique du comportement électrochimique ce système, nous avons choisi l'intensité du courant s'établissant en régime stationnaire pour une polarisation cathodique de 0,1 V.

L'exploitation des mesures électrochimiques n'est possible que lorsque les électrodes utilisées sont semblables tant du point de vue de la nature de la surface métallique que des caractéristiques géométriques du système. Il est donc particulièrement important, pour cette étude, d'effectuer l'argenture chimique des capillaires dans des conditions rigoureusement identiques et de vérifier la reproductibilité des dépôts obtenus. De plus, des observations radiographiques de la forme et de la position du ménisque doivent compléter constamment les mesures électrochimiques.

Afin de minimiser l'erreur de chute ohmique, des électrodes se caractérisant par une résistance de polarisation suffisamment élevée ont été choisies. De cette façon la résistance maximale de la colonne d'électrolyte reste négligeable, même pour les capillaires les plus fins.

Les résultats sont représentés sur la figure 1. On peut remarquer que, pour les électrodes dont le diamètre est compris entre 0,05 et 0,25 mm,

l'intensité croît linéairement avec le diamètre. En revanche, si l'on considère des électrodes d'un diamètre légèrement plus grand (de 0,3 à 0,4 mm), on constate, malgré une dispersion notable des résultats. que le courant est nettement plus faible et reste du même ordre de grandeur que celui d'une électrode beaucoup plus petite (0,1 mm).

En admettant que le courant cathodique I est entièrement dû à la réduction de l'oxygène, l'analyse de ces résultats, permet de formuler des conclusions relatives au processus limitatif de la réaction d'électrode dans les conditions du triple contact.

Il est tout d'abord évident que le processus de dissolution du gaz au niveau du ménisque ne peut dans le cas considéré être retenu comme

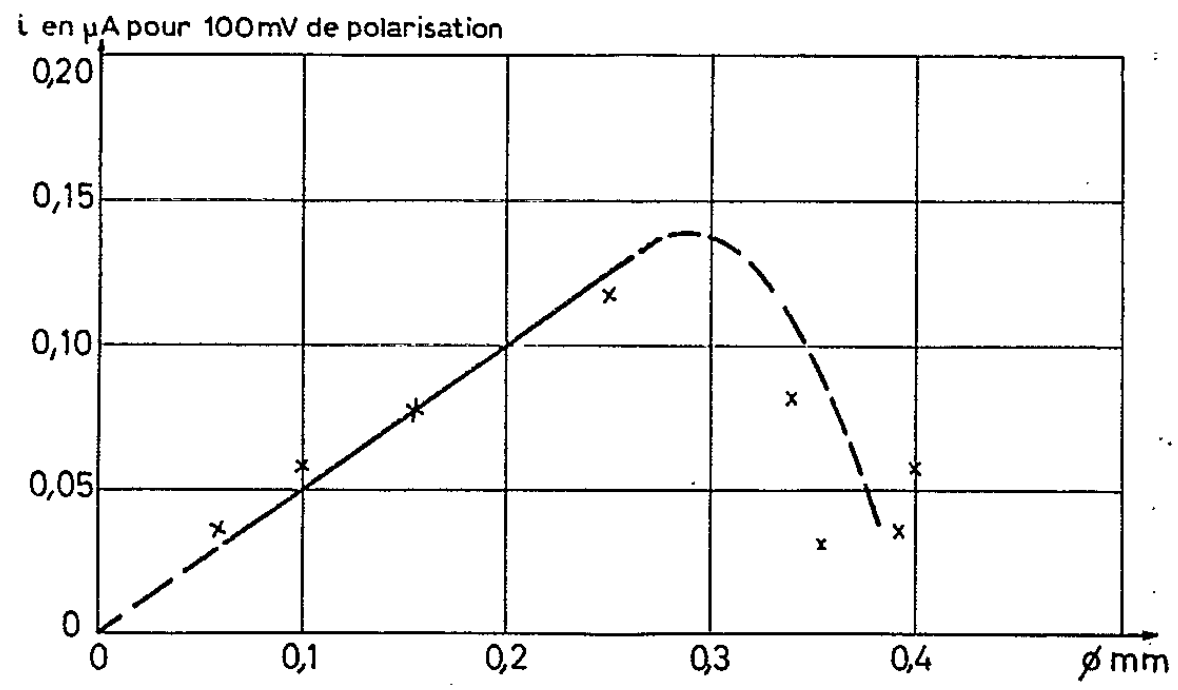


Fig. 1.

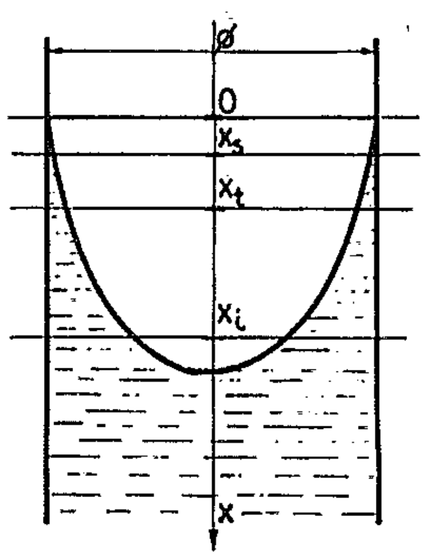


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation du débit cathodique d'une électrode monotubulaire d'argent en fonction de son diamètre.

Fig. 2. — Limites de l'espace réactionnel à une électrode monotubulaire à triple contact.

limitatif de la réaction d'électrode ; la relation entre le courant et le diamètre devrait alors être du type $I = k\Phi^2$, ce qui est en désaccord avec les résultats constatés.

En revanche, il est possible de montrer que la réaction d'électrode est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dissous vers la zone réactionnelle. En effet, il est normal de considérer que la majeure partie I_e du courant I est collectée sur une fraction S_e, dite efficace, de la surface totale S de l'électrode. Pour préciser les limites de cette zone réactionnelle efficace, définissons un plan de référence, normal à l'axe du tube et comportant le cercle de raccordement du ménisque à la paroi (*fig.* 2). Ce plan détermine, sur l'axe Ox du tube un point O constituant l'origine des abscisses ($x = 0$). La zone efficace, de forme annulaire (diamètre Φ), sera arbitrairement limitée par deux plans parallèles au plan de référence, qui définiront sur l'axe Ox les points x_s et x_i tels que

$$S_e = \pi\Phi(x_i - x_s). \qquad (1)$$

Sa limite supérieure (abscisse x_s) est déterminée principalement par la position de la ligne de blocage du champ électrique. Elle peut d'ailleurs, pour des solutions électrolytiques concentrées, être souvent confondue avec le cercle de raccordement ($x = 0$). La limite inférieure (abscisse x_i) est, d'autre part, déterminée par le processus de diffusion de l'oxygène dissous.

En désignant par i le courant collecté sur un élément annulaire dS (hauteur dx) de la surface réactionnelle, le courant global aura pour expression

$$(2) \qquad \mathrm{I} \simeq \mathrm{I}_e = \pi\Phi \int_{x_s}^{x_i} i\, dx.$$

Ainsi, l'existence d'une relation linéaire entre I et Φ implique que

$$(3) \qquad \int_{x_s}^{x_i} i\, dx = \mathrm{Cte}.$$

Il importe donc de discuter les conditions dans lesquelles cette relation peut se trouver vérifiée.

Si l'on suppose que la zone réactionnelle s'étend loin du ménisque, le calcul dans le cas de la diffusion linéaire peut être effectuée ([4]); il conduit à la conclusion que la relation (3) ne peut être satisfaite pour les conditions limites choisies.

Si, au contraire, on admet que la zone efficace est localisée au voisinage immédiat du cercle de raccordement ($x_s \simeq 0$), il est possible de rendre compte de la relation linéaire existant entre I et Φ. En effet, dans ce cas la plus grande partie de la zone réactionnelle n'est séparée de la phase gazeuse que par des épaisseurs très faibles d'électrolyte. L'apport du gaz est ainsi suffisant pour que la diffusion n'influence pas la cinétique globale de la réaction d'électrode qui est alors contrôlée par un processus d'interface tel que transfert ou chimisorption. Au contraire, pour des abscisses supérieures à une certaine valeur x_l, la diffusion devient le phénomène prépondérant. L'existence d'une relation linéaire du type (3) implique donc que la fraction du courant collecté entre x_l et x_i est négligeable. Cette approximation semble d'autant plus justifiée dans les expériences décrites que l'angle de raccordement y était petit. On peut alors écrire

$$(4) \qquad \int_{x_s}^{x_i} i\, dx \simeq \int_{0}^{x_l} i\, dx = \mathrm{Cte}.$$

Pour satisfaire cette équation, il faut que la dimension x_l soit indépendante du diamètre du tube, condition qui est réalisée en particulier dans nos expériences lorsque pour des angles de raccordements petits et, de plus, constants en fonction du diamètre, il devient possible de linéariser une fraction appréciable de la courbure du ménisque. Une telle localisation de la zone réactionnelle efficace à la région de triple contact correspondrait à ce qu'on appelle communément réaction de ligne ([2]).

Si l'on ne peut négliger la fraction du courant collecté entre x_l et x (cas des angles de raccordement assez grands), il n'est pas possible, les conditions de diffusion étant trop complexes, d'obtenir une expression explicite du courant en fonction du diamètre. C'est ainsi que les résultats apparemment aberrants obtenus dans les expériences décrites plus haut pour des tubes d'un diamètre supérieur à 0,3 mm peuvent s'expliquer si la nature du raccordement du ménisque à la paroi est dans ce cas différente de celle caractérisant les tubes d'un diamètre plus faible. Des observations radiographiques confirment qu'il en est effectivement ainsi.

En conclusion, il apparaît que si, pour la région réactionnelle d'une électrode à triple contact, le processus déterminant peut dans certains cas être une réaction d'interface, il n'en demeure pas moins que la cinétique d'apport, et plus particulièrement de diffusion, reste pour la totalité de l'électrode le processus limitatif puisque c'est cette étape qui définit l'étendue de la zone réactionnelle efficace.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) G. J. YOUNG, *Fuel Cells*, Reinhold, New York, 1960.
(2) S. PALOUS et R. BUVET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 1602.
(3) M. BONNEMAY, G. BRONOËL et E. LEVART, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3394.
(4) W. MITCHELL, *Fuel Cells*, Academic Press, New York, 1963, p. 94.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de la fréquence dans la mesure de la capacité différentielle de l'électrode de platine lisse au contact de solutions diluées de chlorure de potassium.* Note (*) de M. **Jean Clavilier**, présentée par M. Georges Champetier.

La capacité différentielle des électrodes solides au contact de solutions d'électrolytes indifférents, mesurée à l'aide d'un pont alimenté en signaux sinusoïdaux, présente une dispersion avec la fréquence. Les diverses causes de cette dispersion sont analysées dans plusieurs articles [(1), (2)].

Pour le système platine-solution diluée de chlorure de potassium que nous avons étudié, nous donnerons dans cette Note les résultats les plus caractéristiques de l'influence de la fréquence sur la capacité et la résistance mesurées.

L'étude systématique des difficultés inhérentes au fait que l'électrode solide se trouve en contact prolongé avec les solutions et la comparaison constante que nous avons faite avec les nombreuses recherches sur l'électrode à goutte de mercure nous ont amené à définir des conditions expérimentales que nous allons décrire brièvement.

L'électrode est obtenue par la solidification d'une goutte de platine (99,99 %) formée à l'extrémité d'un fil de ce métal de 0,5 mm de diamètre; elle peut être alors assimilée à une sphère, car les différents diamètres mesurés sur ces électrodes se répartissent dans un intervalle de $\pm$ 0,5 % de part et d'autre du diamètre moyen qui varie suivant les électrodes de 1,4 à 1,7 mm. Avant son utilisation l'électrode est recuite pendant 15 mn à 1500°C sous atmosphère d'argon, puis ramenée en 20 mn à la température ordinaire. Les données géométriques nécessaires à la mesure de la surface de contact électrode-électrolyte sont relevées sur les vues de l'électrode, montée sur son support, fournies par un projecteur de profil. La surface est connue avec une précision de $\pm$ 1 %.

L'eau est distillée trois fois sous atmosphère d'argon, la seconde distillation est faite sur du permanganate de potassium légèrement acidifié par de l'acide sulfurique, l'eau ainsi préparée a une conductibilité de 1,2 à $0{,}85 . 10^{-7}\,\Omega^{-1} . \text{cm}^{-1}$. Le chlorure de potassium « Merck » (qualité Br Freï) est recristallisé deux fois dans cette eau, on ne garde de chaque cristallisation que la fraction médiane, le sel recristallisé est calciné à 600°C pendant 10 mn. La solution est préparée sous atmosphère inerte et transvidée dans la cellule à l'abri de l'air par pression de gaz. L'ensemble de l'appareillage servant à la distillation, à la préparation des solutions et la cellule sont en verre « pyrex », les robinets et les rodages ne sont pas graissés, on maintient à l'intérieur de l'appareil une faible surpression d'argon.

La cellule se divise en trois compartiments réunis par des tubes à voie de 1 mm qui assurent les jonctions électrolytiques.

a. Le compartiment de préadsorption contient une grille de platine de grande surface sur laquelle se concentrent les impuretés adsorbables, une seconde grille sert de contre-électrode de polarisation de l'électrode à étudier.

b. Le compartiment d'étude dans lequel on introduit la solution qui a subi une préadsorption de 12 h, contient l'électrode à étudier et la contre-électrode de mesure qui est un panier sphérique en grille de platine de 3 cm de diamètre, centré sur la microélectrode.

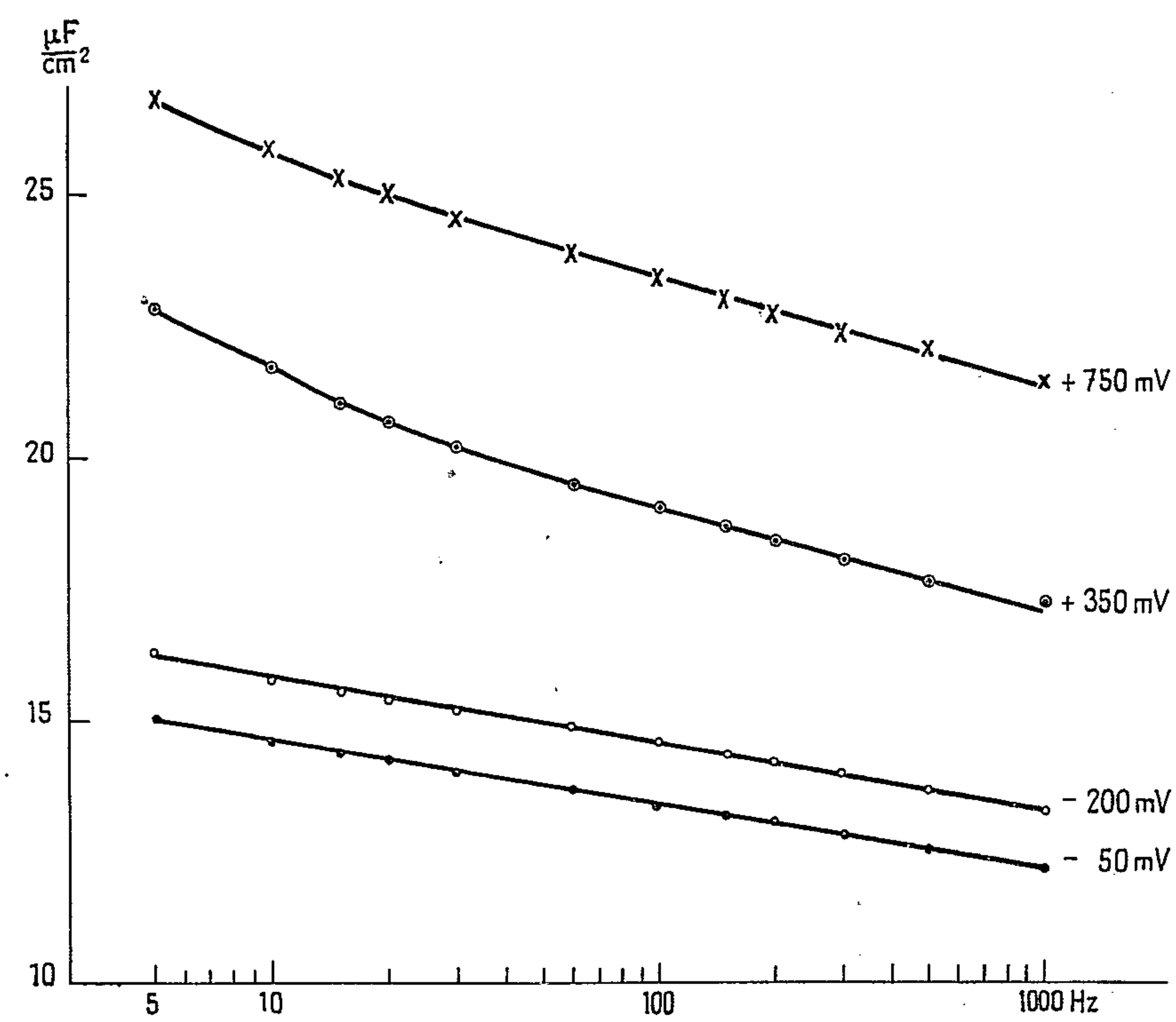


Fig. 1.

c. Le compartiment recevant l'électrode au calomel qui sert de référence.

Pendant les mesures, la cellule est immergée dans un thermostat à eau dont la température est fixée à 25 ± 0,05°C.

Le pont de mesure permet d'équilibrer par une résistance et une capacité en série la partie de l'impédance due à la capacité de la cellule et celle due à la résistance. La sensibilité de l'équilibre est de ± 0,1 % pour la capacité dans le domaine 10-1000 Hz; pour la résistance elle est supérieure à ± 0,05 % de 100 à 1000 Hz; elle n'est plus que de 2 % vers 5 Hz. Ces données correspondent à l'utilisation du pont dans le cas où les solutions étudiées (K Cl M/300) conduisent à des résistances d'électrolyte

de l'ordre de 2 500 Ω qui enlèvent au pont toute sensibilité au-dessus de 2 kHz.

De 5 à 1000 Hz la tension alternative efficace appliquée aux bornes de la cellule varie respectivement de 1 à 40 mV; nous faisons varier cette tension pour conserver une sensibilité maximale dans tout le domaine de fréquence; l'équilibre du pont est évidemment indépendant de l'amplitude du signal alternatif.

Sur la figure 1 nous donnons les courbes représentant la variation de la capacité en fonction du logarithme de la fréquence pour quatre valeurs du potentiel de l'électrode choisies chacune dans une zone caractéristique

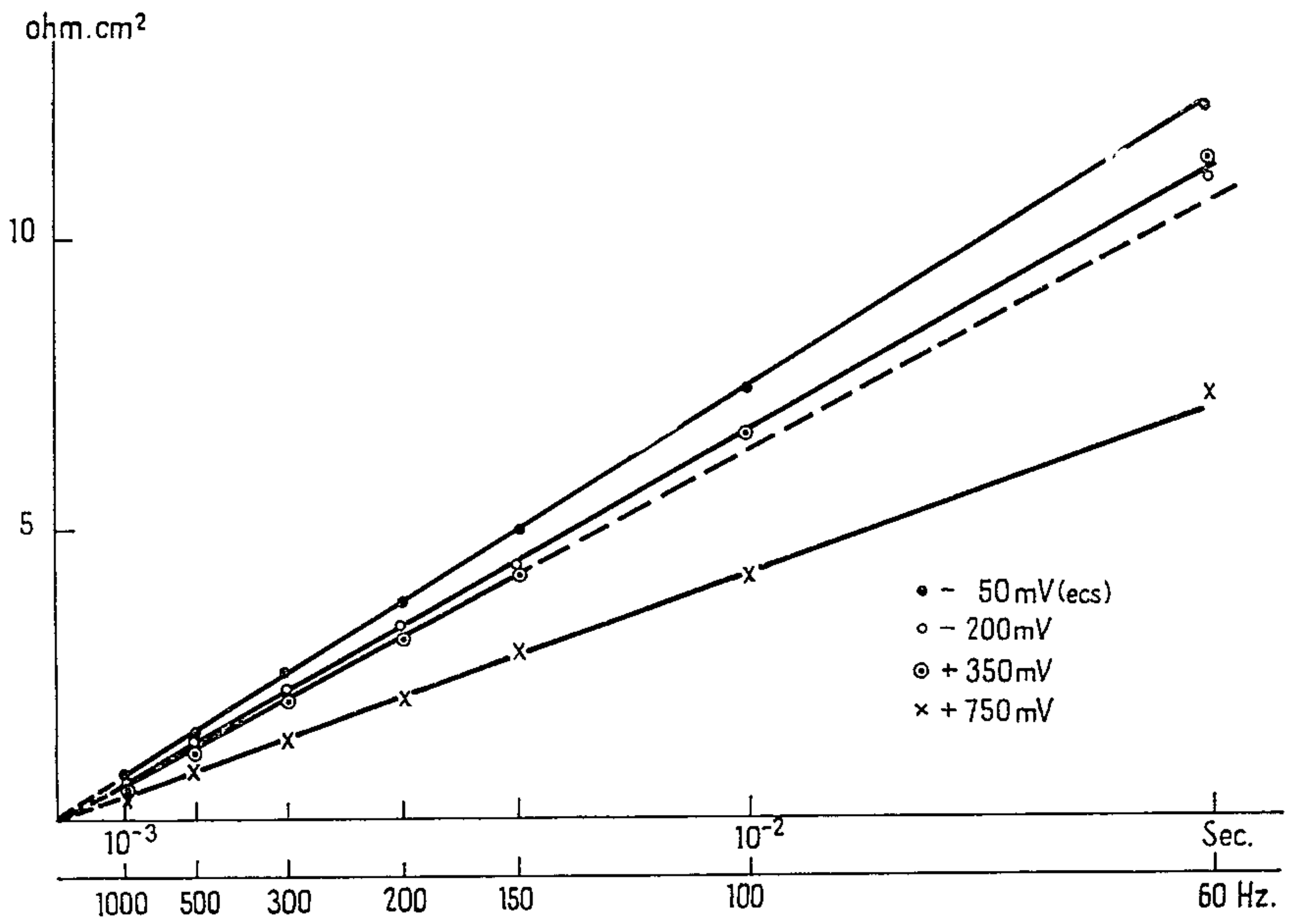


Fig. 2.

de la courbe capacité-potentiel. Aux potentiels — 200 mV (e. c. s.) et — 50 mV (e. c. s.) la variation est linéaire dans le domaine de fréquence 5-1000 Hz, au potentiel + 350 mV (e. c. s.) qui appartient à une zone de potentiel où la capacité varie beaucoup avec le potentiel, la variation n'est linéaire que de 60 à 1000 Hz, à + 750 mV (e. c. s.) le domaine linéaire s'étend de 15 à 1000 Hz. Ces mesures sont faites en polarisant l'électrode des potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques; après un changement de potentiel, l'électrode met un certain temps avant de revenir à un état stationnaire, les courbes données ici représentent les valeurs à l'état stationnaire. Nous n'avons jamais observé de maximum sur ces courbes, comme dans le travail de Robertson ([3]), vers les fréquences 250-350 Hz même avec des solutions plus concentrées.

La résistance R est toujours, dans un domaine de fréquence d'étendue variable, une fonction linéaire de la période; les droites représentant la

résistance en fonction de la période aux différents potentiels concourent toutes en un point de l'axe des ordonnées qui représente la résistance de l'électrolyte (R_e). Nous avons porté sur la figure 2, la fonction $R - R_e = f(T)$ (T étant la période du signal sinusoïdal) pour quatre valeurs du potentiel. Nous remarquons que les pentes se classent dans l'ordre inverse des valeurs des capacités aux potentiels correspondants. C'est au potentiel + 350 mV pour la capacité et pour la résistance que le domaine linéaire est le plus étroit. L'écart avec la loi linéaire a lieu aux basses fréquences, cet écart est un écart par excès, dans le cas de la résistance l'excès est proportionnel au carré de la période.

Des variations de la résistance inversement proportionnelles à la fréquence avaient été signalées dans les travaux de Robertson [3] et de Sarmousakis et Prager [4] où elles n'apparaissent qu'à l'état de remarque.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) Jo'M Bockris et B. E. Conway, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 707.
(2) D. C. Grahame, *Anatical chemistry*, 30, 1958, p. 1736.
(3) W. P. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, 100, 1953, p. 194.
(4) J. N. Sarmousakis et M. J. Prager, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 1957, p. 454.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur la structure du triphénylméthane.*
Note (*) de Mme **Claudine Pascard-Billy**, présentée par M. Paul Pascal.

La structure du triphénylméthane (ou tritane) est intéressante du point de vue des angles de valence du carbone central. Une étude structurale a été entreprise aux rayons X.

Le tritane cristallise dans le système orthorhombique avec huit molécules dans la maille. Ses paramètres sont :

(1) $a = 25{,}78 \pm 0{,}05$ Å, $b = 14{,}93 \pm 0{,}02$ Å, $c = 7{,}56 \pm 0{,}01$ Å.

Les diagrammes obtenus avec une chambre de Weissenberg avec le rayonnement K du cuivre donnent les réflexions suivantes :

sur $0kl : k + l = 2n$;

sur $h0l : h = 2n$;

sur $hk0$ et dans l'espace, toutes les réflexions sont présentes.

Ces extinctions laissent le choix entre deux groupes spatiaux : P *nam*, centré, avec huit positions générales, et P *na* 2_1, non centré, avec quatre positions générales. Le groupe centré possédant un plan miroir perpendiculaire à l'axe court $\vec{c}$, ne peut convenir, les molécules n'ayant pas la place suffisante pour s'empiler dans cette direction. L'unité asymétrique se compose donc de deux molécules.

Tout l'espace réciproque a été exploré. Plus de 3 000 réflexions ont été enregistrées sur films superposés. Les intensités ont été mesurées photométriquement. Les facteurs de structure observés F_0^2, mis à l'échelle absolue par la méthode de Wilson, s'échelonnent de 1 à 14 000 e^2.

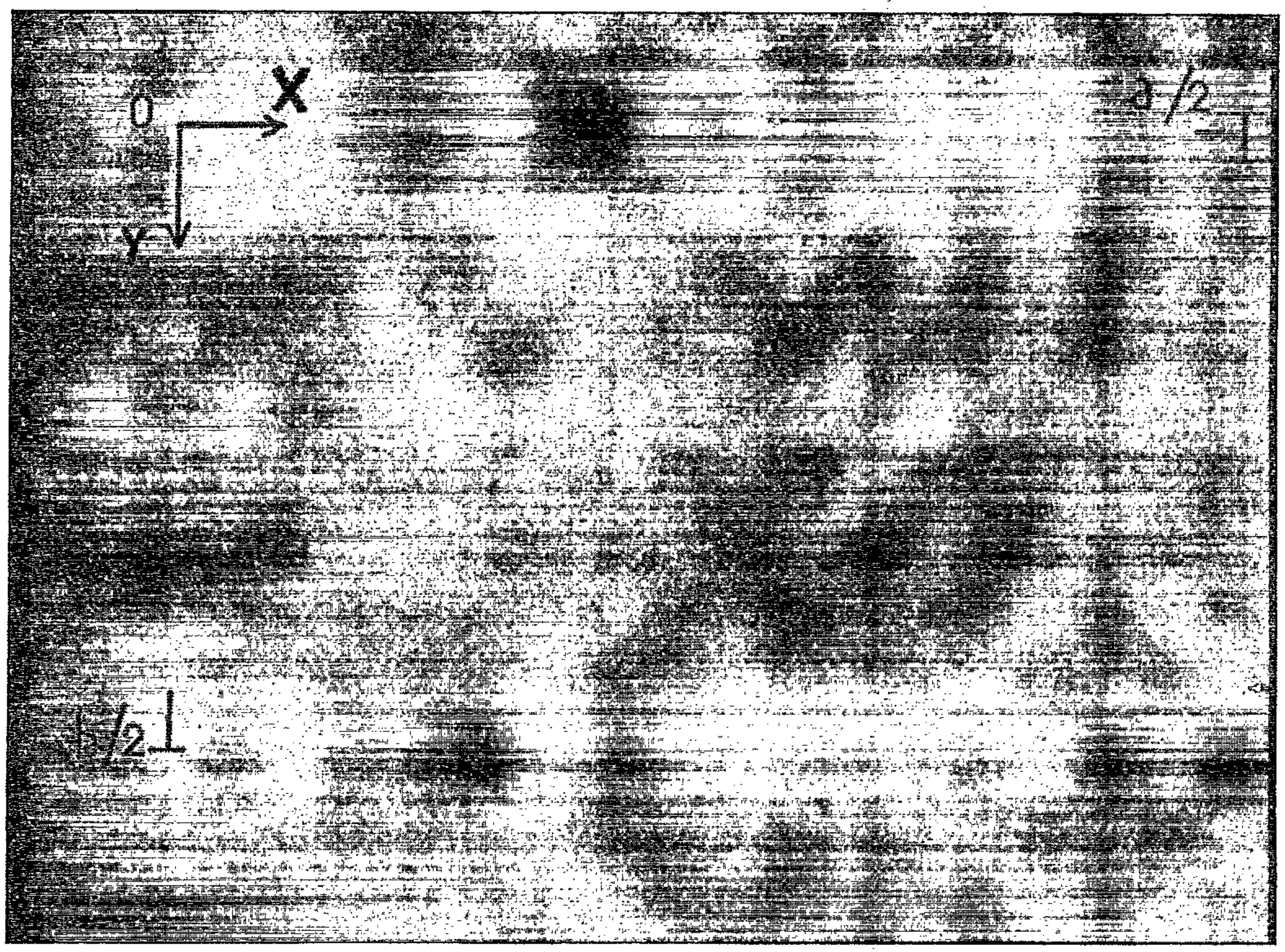
L'étude quantitative de la fonction de Patterson à trois dimensions a été entreprise. Nous avons soustrait le pic à l'origine et remplacé le facteur de diffraction atomique du carbone par une fonction exponentielle, soigneusement choisie pour ne pas créer de pics parasites. Ceci a pour résultat de rendre les pics plus aigus.

Nous avons à trouver l'orientation de chacune des deux molécules de l'unité asymétrique et leur position dans la maille.

L'orientation des deux molécules peut se déduire de l'ensemble des pics autour de l'origine. De leur comparaison quantitative, on a déduit, pour les deux molécules, une même orientation par rapport aux axes de la maille.

La localisation des molécules dans la maille se révèle beaucoup plus difficile. Tous les pics intermoléculaires formés par deux molécules indépendantes doivent se grouper autour d'un pic central fort, équivalent à une pseudo-origine. De même, pour deux molécules reliées par un élément de symétrie. Deux seuls groupes de pics s'observent nettement sur la ligne de Harker : $Y = 0$, $Z = 1/2$: l'un, situé à $1/2 - 2X = 1/2$, et l'autre à $1/2 - 2X = 0{,}180$. Deux positions possibles s'en déduisent : $X_A = 0$

et $X_B = 0,160$. Sur la ligne de Harker : $X = 1/2$, $Z = 0$, il y a trop de superpositions pour distinguer les pics. Par contre, dans l'espace de Patterson, doit se trouver un ensemble de pics situés à une distance de l'origine telle que l'abscisse du vecteur soit $X_A - X_B = 0,160$. On trouve un tel ensemble à $X = 0,160$, $Y = 0$, $Z = 1/2$ (*fig.*).



Tritane : Fonction de Patterson à trois dimensions. Section : $Z = 1/2$.

Les coordonnées x et z des deux molécules ont été ainsi approximativement déterminées. Il apparaît cependant que leur localisation complète présente certaines difficultés, de très nombreuses possibilités s'offrant quant à l'orientation relative des phényles d'une molécule par rapport aux phényles de l'autre molécule.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) A. M. Chaudhury, *Currents Sc. India*, 24, 1955, p. 80.

(*Laboratoire de Cristallochimie*, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur des hétérogénéités de structures décelées dans un fer très pur fortement écroui. Comportement de ce fer a la recristallisation.* Note (*) de M. **Paul Morgand**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par microdureté et microscopie électronique, nous avons décelé de grandes hétérogénéités de structure dans des fers de zone fondue fortement laminés. Il en résulte un comportement hétérogène lors de la recristallisation. Une tentative d'explication de ce phénomène est avancée.

Dans une Note précédente, en collaboration avec C. Messager, nous avions remarqué que les mesures de microdureté faites sur des échantillons de fer de zone fondue fortement écroui donnaient des résultats extrêmement dispersés (1). Nous avons cherché à étudier ce phénomène et les résultats obtenus font l'objet de la présente Note.

Nos essais ont porté sur des échantillons provenant de quatre barreaux différents de zone fondue. Ces quatre barreaux étaient préparés au Laboratoire du C. N. R. S. de Vitry. Les échantillons prélevés ont été écrouis par laminage jusqu'à un taux de réduction $(e_0 - e)/e_0$ voisin de 95 %. L'épaisseur finale était soit 10/100-12/100 de millimètre pour l'examen en microdureté et en microscopie optique, soit 5/100-7/100 de millimètre pour l'amincissement et l'examen en microscopie électronique. Le laminage a été conduit soit par passes parallèles, soit par passes croisées.

Avant laminage, la taille des cristaux était en général supérieure ou égale au millimètre carré. Cependant un échantillon a été spécialement préparé afin de présenter environ 100 grains/mm^2 (2). Cet échantillon a ensuite été laminé de façon unidirectionnelle. Nous avons également écroui par laminage jusqu'à un taux de réduction de 95 % un fer Armco préalablement purifié 48 h à 870°C sous hydrogène pur et sec.

Les mesures de microdureté faites sur les différents échantillons de métal de zone fondue donnent des résultats très dispersés. Les valeurs obtenues (pression en kilogrammes par millimètre carré ramenées à une diagonale d'empreinte de 20 μ) varient entre 100 et 177 kg/mm^2. Cette dispersion des résultats s'observe sur un même spécimen soumis à des séries de mesures distantes de quelques millimètres.

Nous avons également décelé une très nette hétérogénéité lors de l'examen au microscope électronique : certaines plages ont l'aspect classique d'un métal fortement écroui; c'est le cas de la micrographie n° 1 : la structure extrêmement confuse est constituée de cellules dont le diamètre est de l'ordre de 1/2 à 1 μ. La désorientation, mesurée par microdiffraction sur une plage de 7,6 μ^2 est de l'ordre de 13°. Certains blocs apparaissent déjà particulièrement nets et bien débarrassés de leurs dislocations résiduelles (micrographie n° 2). D'autres plages, par contre, et c'est le cas de la micrographie n° 3, présentent peu de différences avec celles qu'on observe dans

un métal recristallisé. Aucune désorientation ne peut être décelée par microdiffraction. Entre ces deux structures extrêmes, des stades intermédiaires peuvent être observés. Quelle que soit la zone fondue d'origine, nous avons toujours trouvé ces deux types de structures. Par contre, selon la zone fondue d'origine et selon la place à laquelle l'échantillon a été prélevé dans le barreau, on observe une prédominance de l'une ou l'autre structure. Cette hétérogénéité est également présente dans les échantillons laminés par passes croisées et dans ceux qui, avant laminage, présentaient une taille de grains nettement inférieure à la taille de grains habituelle des échantillons de fer de zone fondue.



Fig. 1.

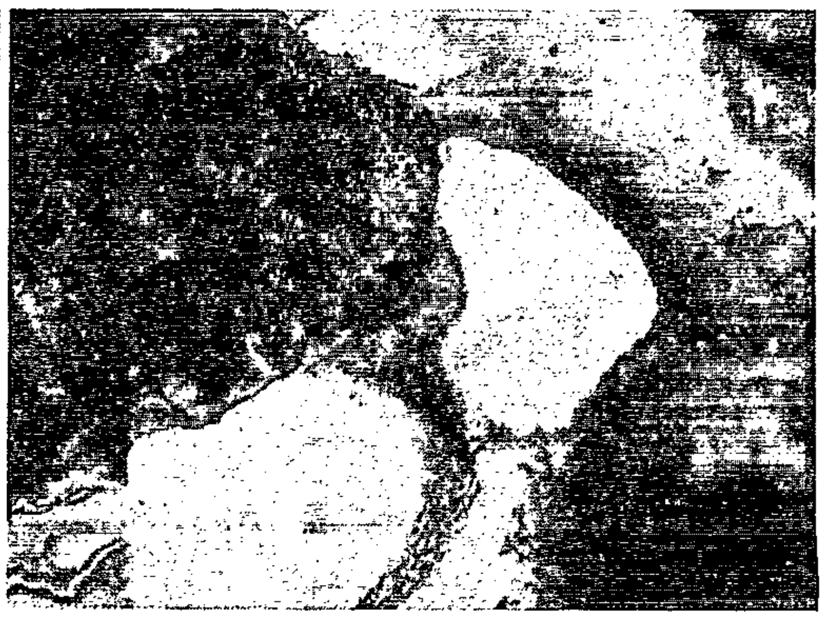


Fig. 2.

Fig. 1. — Fer de zone fondue écroui de 95 % par laminage.
Micrographie électronique montrant la structure microcellulaire d'écrouissage. (G × 21000.)
Fig. 2. — Fer de zone fondue écroui de 95 % par laminage.
Détail d'un bloc de la structure microcellulaire. (G × 50 000.)

Nous avons observé un échantillon de fer Armco préalablement recuit sous hydrogène et porté à un même taux de laminage. La structure obtenue rappelle celle de la micrographie n° 1. Aucune hétérogénéité notable na pu être décelée. Par microdureté également, le métal nous avait paru très homogène (1).

Nous avons observé par microscopie optique la recristallisation du fer de zone fondue fortement écroui. Après un recuit de 2 h à 300°C sous hydrogène, les premiers germes commencent à apparaître. Après 2 h à 400°C, les zones recristallisées constituent des bandes parallèles à la direction du laminage (3). Après 2 h à 600°C, certains échantillons sont complètement recristallisés et leur taille de grains est sensiblement homogène : ce sont en général ceux pour lesquels, au microscope électronique, la structure microcellulaire désordonnée prédomine. D'autres échantillons par contre, ceux pour lesquels au microscope électronique la structure peu désordonnée prédomine, présentent une taille de grains extrêmement hétérogène : bandes à petits grains (diamètre de l'ordre de 50 μ) parallèles à la direction de laminage entre lesquelles on remarque

des bandes à gros grains (diamètre de l'ordre de 0,5 mm) d'aspect maclé semblables à ceux qui se développent par recuit après un écrouissage voisin de l'écrouissage critique ([1]). Quelquefois ces bandes à gros grains entourent des plages qui ne sont pas encore recristallisées (micrographie n° 4). Après un écrouissage équivalent, le fer Armco, au contraire, recristallise toujours dans une taillle de grains bien homogène.

Il semble donc que les hétérogénéités observées par microdureté, les hétérogénéités de structure vues au microscope électronique et les hétérogénéités de recristallisation soient bien liées : les zones « dures » sont celles à structure microcellulaire désordonnée. Un grand nombre de germes

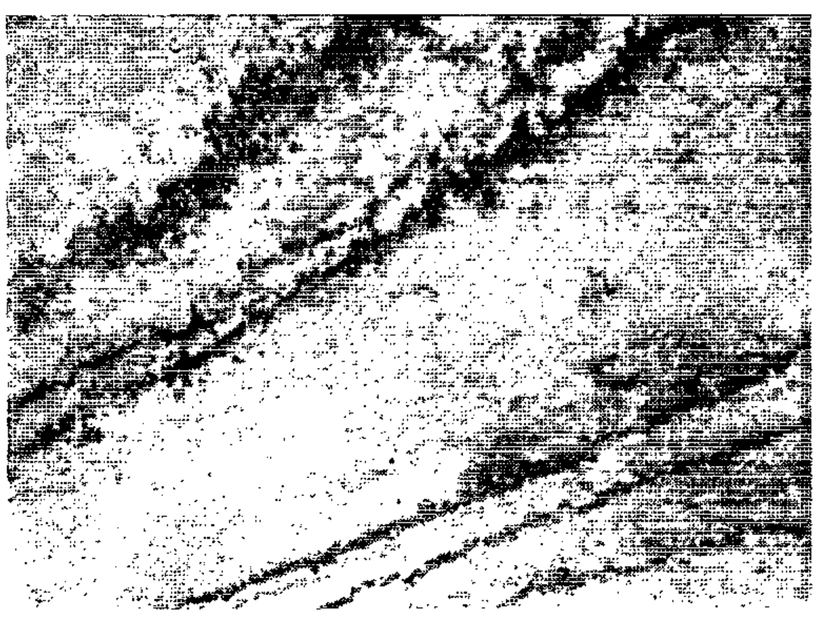


Fig. 3.

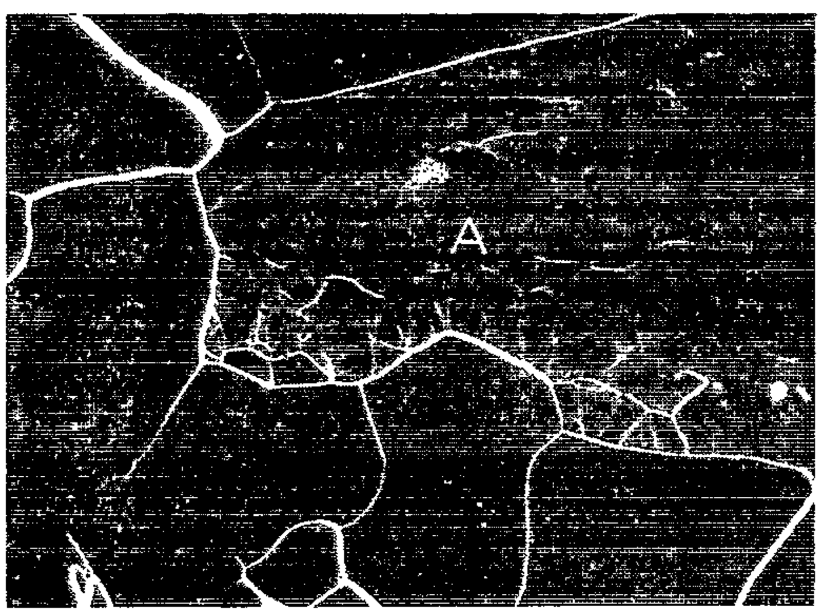


Fig. 4.

Fig. 3. — Fer de zone fondue écroui de 95 % par laminage. Micrographie électronique montrant un type de plage très différent de celui des figures 1 et 2. (G × 8 000.)

Fig. 4. — Fer de zone fondue écroui de 95 % par laminage; recuit 2 h à 700°C. Micrographie optique montrant la présence de plages non recristallisées en A. (G × 350.)

s'y développe dès 300°C. Lorsqu'elles prédominent, l'échantillon recristallise vite; les grains obtenus sont petits et de taille sensiblement homogène. Les portions « molles » sont celles où la densité des dislocations est faible. Elles recristallisent par croissance latérale des grains adjacents plutôt que par germination et croissance. Leur microdureté diffère peu de celle du métal recuit. Il s'agit maintenant d'expliquer pourquoi le fer de zone fondue fortement écroui présente des zones « molles » et des zones « dures » alors qu'une telle hétérogénéité n'existe pas dans un métal de pureté inférieure. Les échantillons de fer de zone fondue comportant avant laminage beaucoup moins de cristaux que ceux de fer Armco, on peut penser que, selon son orientation, chaque gros cristal de zone fondue donne après laminage une texture plus ou moins fine ([5]). Deux faits cependant sont en contradiction avec cette explication :

— un échantillon laminé par passes croisées donne autant de zones « molles » qu'un échantillon de même origine laminé de façon unidirectionnelle;

— un échantillon de fer de zone fondue dont le nombre de grains, avant laminage, est peu différent de celui d'un échantillon de fer Armco donne également lieu à une hétérogénéité de structure.

Il semble donc qu'il y ait bien là action spécifique de la pureté du métal. La seule explication satisfaisante nous paraît être un adoucissement notable du métal de zone fondue pendant le laminage. Cet adoucissement pourrait être un début de recristallisation. Les zones non touchées par l'adoucissement garderaient leur structure microcellulaire désorientée. Les zones ayant évolué en fin de laminage donneraient les zones « molles ». Celles ayant évolué en cours de laminage subiraient alors un écrouissage ultérieur et formeraient toute la gamme des stades intermédiaires.

En conclusion, nous avons montré les points suivants :

— la structure d'un fer de zone fondue écroui de 95 % par laminage apparaît très hétérogène au microscope électronique;

— cette hétérogénéité explique facilement la grande dispersion des résultats obtenus en microdureté ainsi que les différents comportements du fer de zone fondue à la recristallisation.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) P. MORGAND et C. MESSAGER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2936.

(2) P. MORGAND, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2578.

(3) J. TALBOT, Communication privée; J. TALBOT et C. DELAMARRE, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1963.

(4) P. MORGAND, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1106.

(5) R. PENELLE, J. MION et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1514.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la teneur en aluminium d'alliages fer-aluminium sur leur comportement en milieu sulfurique.* Note (*) de MM. **Gérard Pinard-Legry** et **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'addition de quantités croissantes d'aluminium au fer améliore le comportement de ce métal dans l'acide sulfurique; elle se traduit par une déformation progressive des parties anodiques des courbes potentiocinétiques. Pour une concentration atomique en aluminium comprise entre 18 et 28 %, il se produit une brusque amélioration de la qualité des pellicules de passivation des alliages fer-aluminium.

Nous avons préparé quatre alliages fer-aluminium de concentration *atomique* en aluminium croissante, respectivement 8, 18, 28 et 40 %. Les métaux utilisés sont du fer électrolytique de pureté supérieure à 99,95 % et de l'aluminium raffiné de titre 99,995 %. Les alliages sont fondus en creuset d'alumine très pure sous un vide de 10^{-5} mm de mercure et coulés sous le même vide à l'aide d'un four à induction de faible capacité. Les alliages à 8 et 18 % d'aluminium, sont laminés à froid sans précaution spéciale, tandis que les alliages plus concentrés doivent être laminés à 1000°C entre plaques protectrices de fer Armco, à cause de leur très grande sensibilité à la décohésion intergranulaire à froid [(1), (2)]. Des échantillons de 0,5 cm² sont ensuite polis mécaniquement jusqu'à l'alumine 24 h et recuits sous vide à 850°C pendant 4 h.

Nous avons enregistré les courbes potentiocinétiques $I = f(E)$ des différents alliages immergés dans une solution normale d'acide sulfurique agitée et désaérée par barbotage d'azote pur. Le potentiel de l'échantillon est contrôlé par rapport à une électrode de référence au sulfate mercureux grâce à un potentiostat électronique; la vitesse de variation du potentiel de l'alliage est fixé à 1 V/h et l'intensité est enregistrée en fonction du temps. Enfin, les plaquettes sont immergées quelques instants avant le tracé de la courbe jusqu'à l'obtention d'un potentiel de dissolution stable. Le diagramme de la figure 1 présente l'ensemble des courbes potentiocinétiques obtenues dans ces conditions. On observe en premier lieu, un classement des différents alliages par la valeur de leur potentiel de dissolution dans l'acide sulfurique normal (tableau I).

TABLEAU I.

Potentiel de dissolution en mV/H_2 en fonction de la teneur en aluminium.

Teneur en aluminium (% atomique)...	40	28	18	8
E_d/H_2	—460	—430	—410	—385

En second lieu, l'aspect général des courbes $I = f$ (E) permet de distinguer nettement deux catégories d'alliages : celle des alliages dilués (8 et 18 %) pour lesquels la passivation se produit brutalement et celle

des alliages plus concentrés (28 et 40 %) pour lesquels l'apparition du domaine passif est beaucoup plus progressive.

Pour la première catégorie, les courbes sont du type de celles obtenues sur le fer lui-même; elles sont caractérisées par un « pic d'oxydation » très important présentant un palier de l'ordre de 500 mA/cm² et des oscillations avant la passivation. Du fait de la vitesse de tracé des courbes, les potentiels de passivation observés sont plus nobles que les valeurs réelles du potentiel de Flade relevées sur des courbes chronopotentiométriques; ces dernières valeurs sont respectivement de 525 et 475 mV/H_2 pour les alliages à 8 et 18 % d'aluminium.

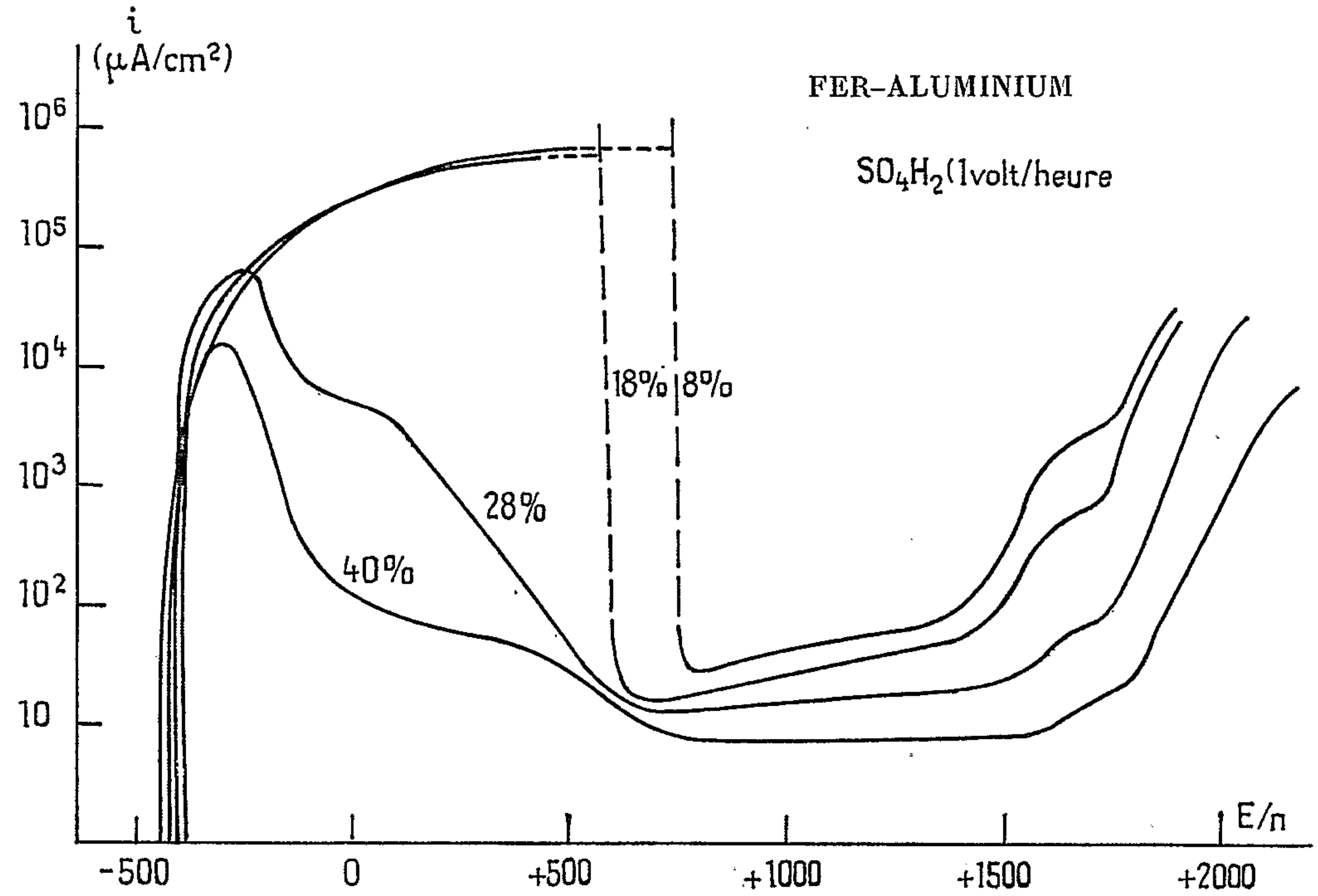


Fig. 1. — Courbes potentiocinétiques des alliages fer-aluminium dans l'acide sulfurique normal.

Pour la seconde catégorie, le « pic d'oxydation » se réduit considérablement; son intensité maximale n'est plus que de 1,5 mA/cm² pour l'alliage à 40 % et de 60 mA/cm² pour l'alliage à 28 % d'aluminium.

En ce qui concerne les paliers de passivité des quatre alliages, on constate que l'intensité qui s'y rapporte est d'autant plus faible que les alliages sont plus riches en aluminium. Il semble par ailleurs, qu'une nouvelle amélioration de la passivité, notamment dans le domaine des potentiels compris entre 0 et 500 mV/H_2, puisse encore être obtenue par la préparation d'un alliage de concentration atomique supérieure à 40 %.

L'ensemble de ces résultats est comparable à ceux obtenus sur d'autres alliages ferreux passivables, les alliages fer-chrome par exemple ([3]).

Dans le but d'apprécier la qualité de la couche protectrice des différents alliages fer-aluminium, nous avons enregistré en fonction du temps l'évolution de l'intensité de passivation pour un potentiel fixé à 500 mV/SO_4Hg_2 (*fig.* 2). Pour les alliages à 8 et 18 % d'aluminium,

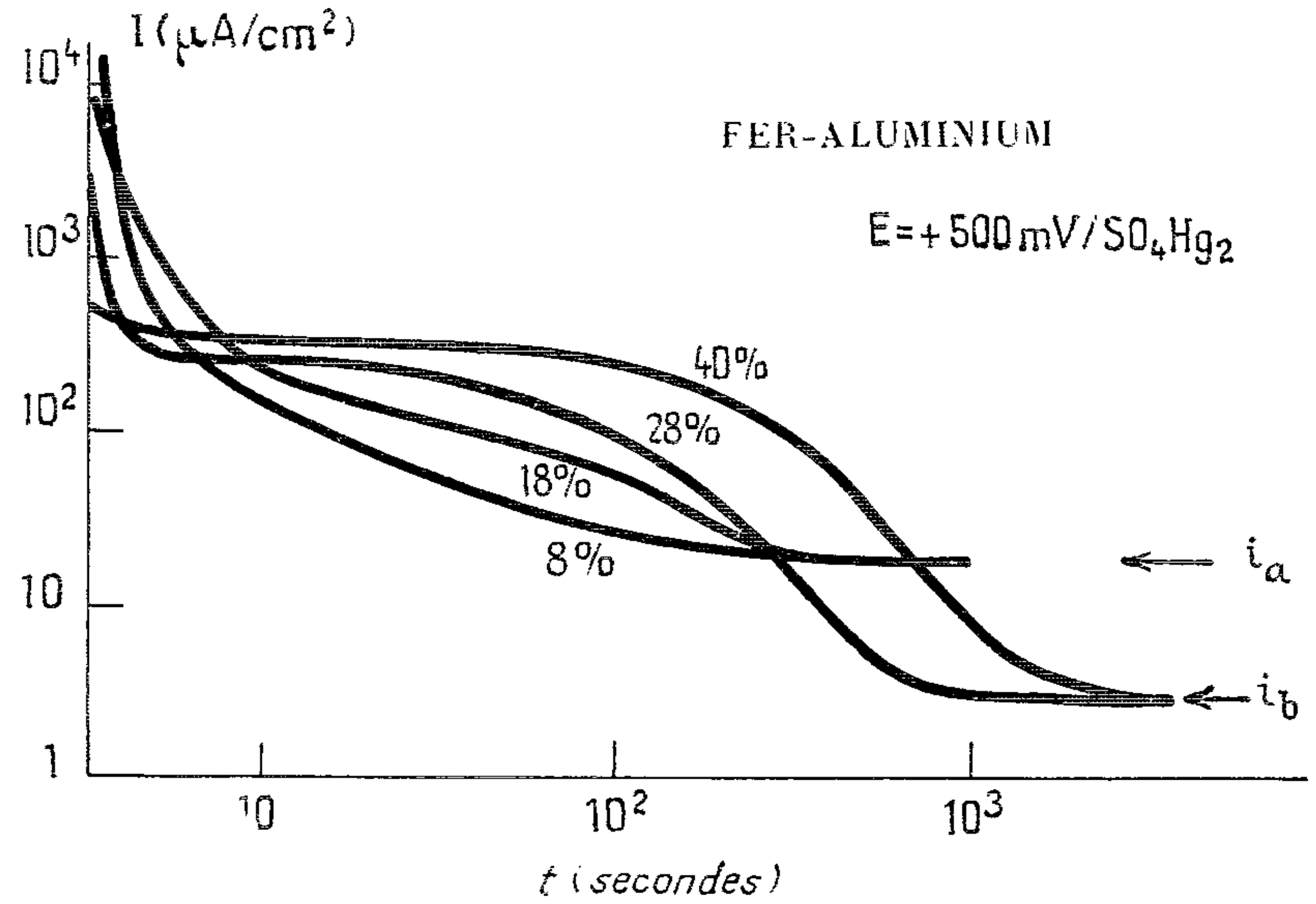


Fig. 2. — Cinétique de passivation à potentiel fixe des alliages fer-aluminium.



Fig. 3. — Fer-aluminium à 40 %.
Attaque dans l'acide sulfurique normal au potentiel de dissolution (G × 200).

la couche protectrice se forme en quelques minutes, mais elle est caractérisée finalement par un courant anodique relativement élevé ($i_a = 20\ \mu A/cm^2$). Par contre, pour les alliages à 28 et 40 %, cette couche croît beaucoup plus lentement, mais l'intensité anodique finale n'est plus que de 3 $\mu A/cm^2$. La comparaison de ces deux résultats met donc en évidence une amélioration de la qualité de la couche passive lorsqu'on passe d'un alliage à 18 % à un alliage à 28 %; nous pensons que ce comportement peut être attribué au fait qu'il doit exister une concentration critique en aluminium à partir de laquelle la couche protectrice devient plus voisine d'une pellicule d'alumine que d'une pellicule d'oxyde de fer.

Nous signalerons enfin que les vitesses d'oxydation (4) ainsi que les potentiels de dissolution des alliages fer-aluminium sont très sensibles à l'orientation cristallographique. Par exemple, dans le cas des alliages à 40 %, il n'est pas rare d'observer des différences de potentiel de plusieurs dizaines de millivolts pour des grains différents. D'autre part, l'anisotropie d'attaque par l'acide sulfurique est mise en évidence sur la micrographie de la figure 3 par des différences importantes de niveau entre les cristaux.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) G. Cabane, M. Salesse et coll., *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3360.

(2) Cette décohésion intergranulaire à froid a été également observée pour un alliage fer-aluminium à 40 %, préparé à partir de métaux purifiés par zone fondue.

(3) R. Olivier, *Thèse*, Leiden, 1955.

(4) Le mot d'oxydation est utilisé ici dans son sens le plus général; il s'applique aussi bien à l'oxydation anodique qu'à la simple dissolution.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., Vitry, Seine.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude du premier stade du frittage naturel en phases β et α de la poudre d'uranium par dilatométrie isotherme.* Note (*) de MM. **Bernard Pinteau** et **Georges Cizeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude cinétique en phase α et en phase β du retrait isotherme présenté par des agglomérés de poudre d'uranium, comprimés initialement à température ambiante, a permis de déterminer la nature des mécanismes présidant au début du frittage dans ces deux domaines de température. Par ailleurs, l'influence du grossissement de grain accompagnant la transformation α → β se traduit par un ralentissement de la cinétique de retrait en phase β.

Lors d'une première étude portant sur des agglomérés de poudre d'uranium non alliée préparée par le C. E. A. à Saclay [1], nous avions constaté un retrait important lors de traitements thermiques en phase γ [2]. Par analogie, des essais ont été effectués sur des échantillons semblables pour des températures couvrant le domaine β et le haut du domaine α. L'étude dilatométrique du retrait de ces comprimés s'est révélée possible grâce à l'utilisation de têtes de mesure à forte amplification (1300).

— Pour la phase β la figure 1 représente le faisceau de courbes de retrait déterminées expérimentalement pour une durée de 96 h. Le dépouillement de ces courbes par la méthode de Running, appliquée précédemment au cas du fer [3] et de l'uranium [2], conduit à la détermination de la valeur de l'énergie d'activation (*fig.* 3).

On constate que la valeur de l'énergie d'activation déterminée, soit 56 000 cal/at-g ± 5 000, est sensiblement supérieure à celle obtenue par des mesures d'autodiffusion par la méthode des traceurs sur l'uranium massif [4], soit 42 000 cal/at-g.

— En phase α, la figure 2 rassemble les courbes de retrait obtenues pour des durées de traitement de 6 h et des températures variant de 560 à 660°C; en effet, pour des températures inférieures à 560°C, les retraits observés deviennent trop faibles. La figure 3 indique également l'énergie d'activation déduite de ce faisceau de courbes; celle-ci, de 40 000 cal/at-g ± 4 000, est pratiquement identique à celle trouvée par des mesures d'autodiffusion par traceurs sur l'uranium massif, soit 40 000 cal/at-g ± 2 000 [5].

L'examen des courbes de retrait dans ces deux phases permet de constater certaines anomalies :

Les retraits observés pour des durées de frittage de 6 h aux températures supérieures du domaine α sont plus importants que ceux déterminés pour des temps de traitement de 96 h aux températures de frittage correspondant au bas du domaine β. En effet, l'examen de la figure 4 permet de se rendre compte qu'au bout de 4 h, l'échantillon fritté à 660°C a subi un retrait légèrement supérieur à 0,2 %, alors qu'un échantillon fritté 96 h à 700°C n'a pas encore atteint ce retrait.

D'autre part, l'examen d'une courbe obtenue à 600°C, pour une durée de 96 h, permet de constater que le début du frittage, correspondant à une

autodiffusion en volume, et régi par une loi $\Delta l = Kt^n$ avec $n = 2/5$, est rapide (de l'ordre de 6 h) ; on constate ensuite que la deuxième partie de la courbe correspond à une loi asymptotique $\Delta l = L_\infty - Kt^p$. Par contre, dans le domaine β pour une durée totale du traitement de 96 h on n'observe que le premier stade correspondant à la loi en $t^{2/5}$. Or, d'après les valeurs connues des coefficients d'autodiffusion en volume dans ces deux phases $(D_v)_\beta = 5.10^{-12}$ cm².s⁻¹ à 700°C ([4]) supérieur à $(D_v)_\alpha = 6.10^{-13}$ cm².s⁻¹ à 650°C ([5]), et celles des énergies d'activation qui sont comparables, on

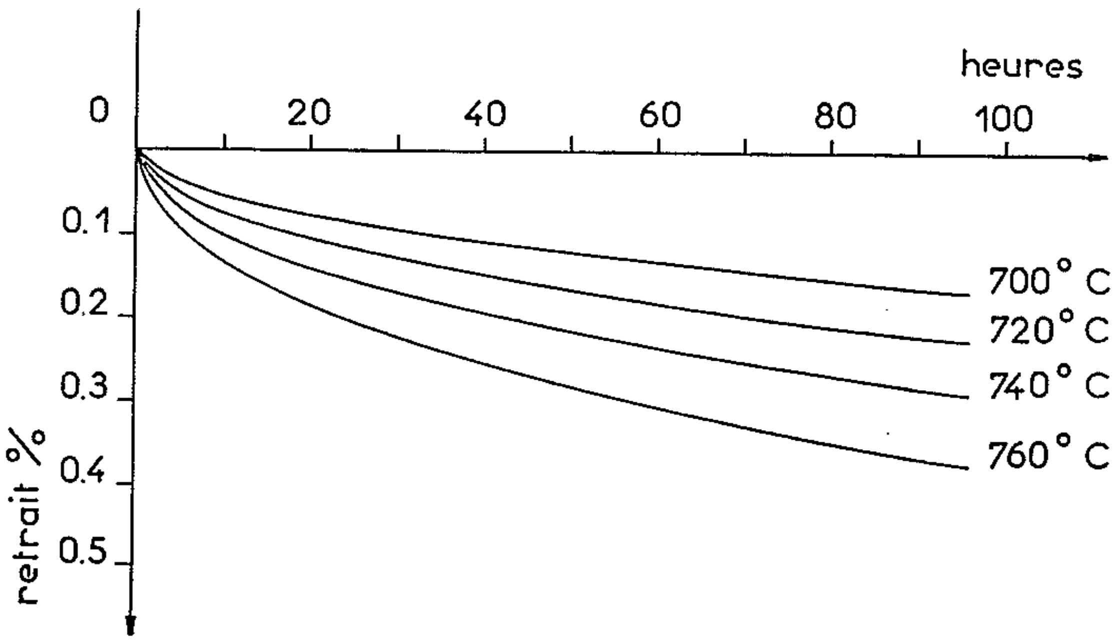


Fig. 1. — Courbes de retrait isotherme enregistrées à différentes températures du domaine β (pression de compression initiale de 6 t/cm²).

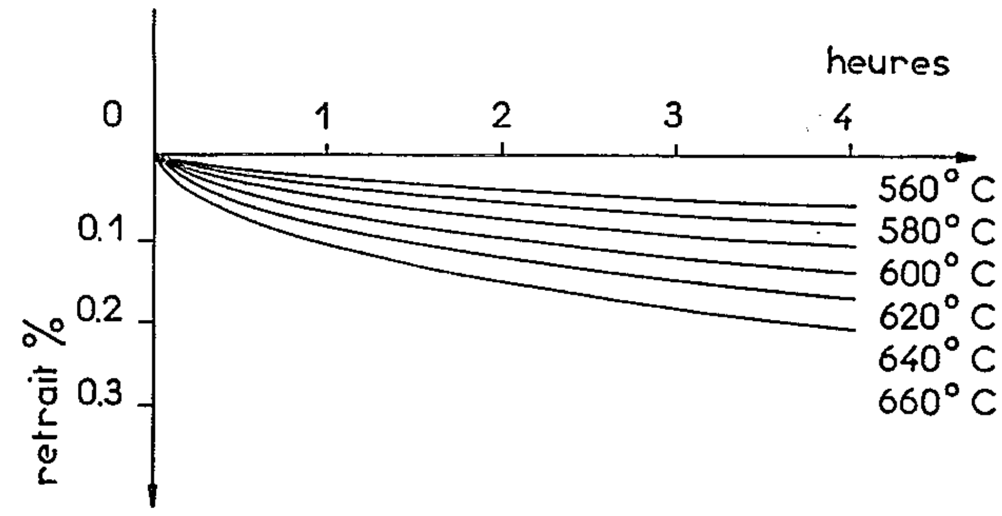


Fig. 2. — Courbes de retrait isotherme enregistrées à différentes températures du domaine α (pression de compression initiale de 6 t/cm²).

devrait s'attendre au phénomène inverse. Les anomalies observées peuvent cependant être expliquées en supposant un léger grossissement du grain lors du passage du point de transformation $\alpha \to \beta$, provoquant ainsi une diminution du nombre de particules présentant un joint de grain dans la zone de soudure entre granules initiaux de la poudre : ceci entraîne un ralentissement dans la cinétique de frittage. Ce phénomène a été mis en évidence par Ichinose et Kuczinski ([6]) au moyen d'expériences sur des fils de cuivre torsadés, présentant ou non des joints de grains dans la zone de raccordement des fils; en l'absence de joints dans ces zones, le frittage est considérablement retardé, mais pour autant le mécanisme qui intervient demeure l'autodiffusion en volume.

L'examen des résultats obtenus permet de supposer, par suite de la valeur 2/5 de l'exposant n des courbes de retraits et celles des énergies d'activation obtenues, que dans les deux domaines α et β le premier stade du frittage naturel de la poudre d'uranium étudiée est régi par un mécanisme d'autodiffusion en volume. Compte tenu des faibles valeurs des retraits observés, même aux fortes amplifications utilisées, il n'a été possible d'étudier dans ces deux domaines α et β que le premier stade du frittage.

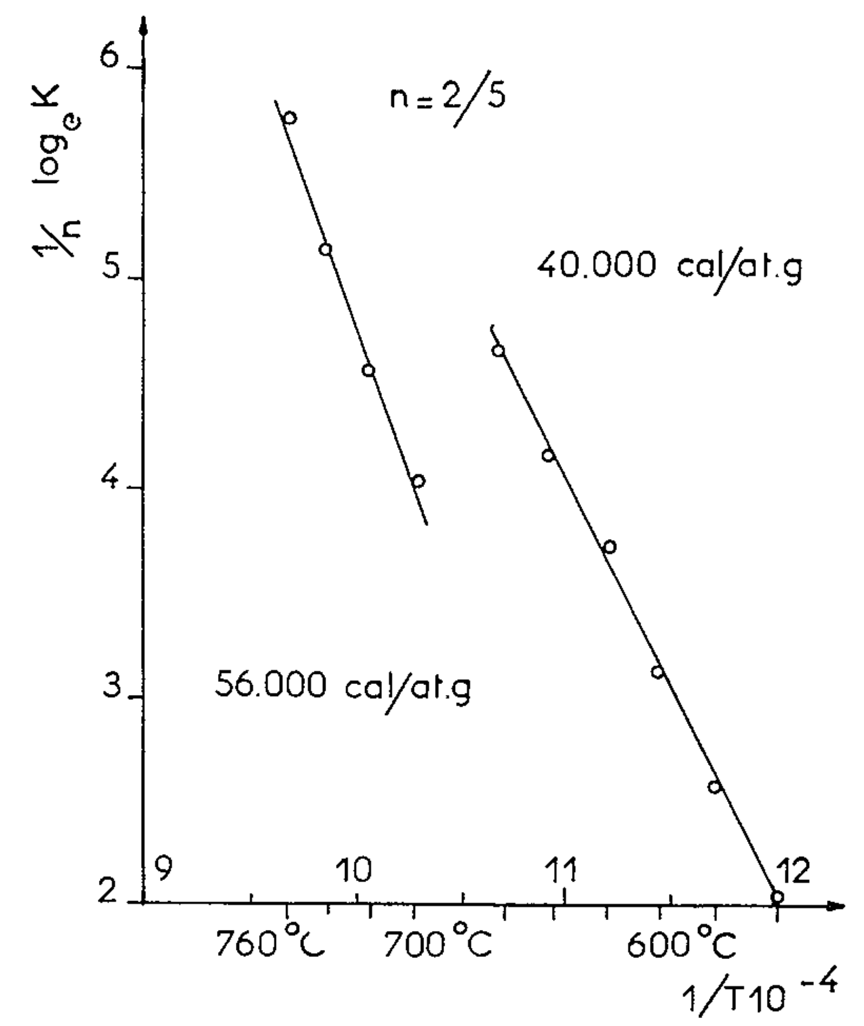


Fig. 3. — Chaleurs d'activation du premier stade de frittage dans les deux phases β et α.

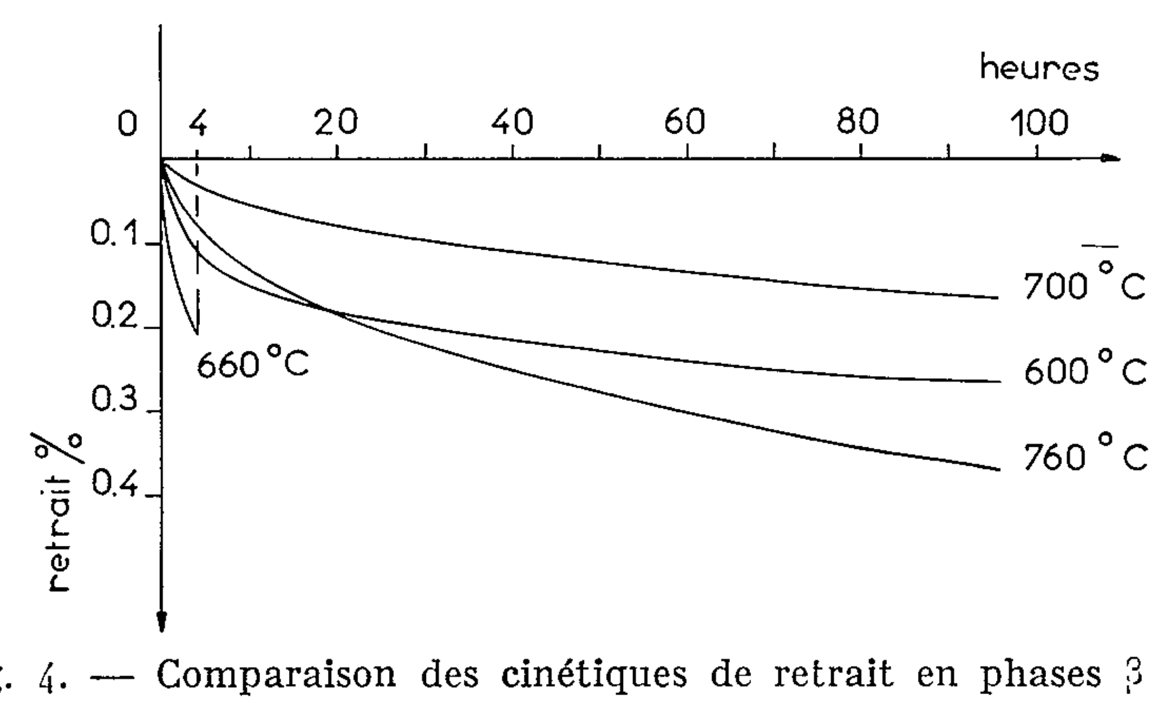


Fig. 4. — Comparaison des cinétiques de retrait en phases β et α.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) J. DUBUISSON, E. LE BOULBIN et C. MORANVILLE, Rapport intérieur C. E. A. n° 406.
(2) B. PINTEAU, G. CIZERON et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1149.
(3) G. CIZERON, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Paris, 1957.
(4) Y. ADDA, A. KIRIANENKO et C. MAIRY, *J. Nucl. Mat.*, 3, 1959, p. 300-301.
(5) Y. ADDA, A. KIRIANENKO et C. MAIRY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 445.
(6) H. ICHINOSE et G. C. KUCZINSKI, *Acta Met.*, 10, n° 3, 1962, p. 209-213.

(Centre de Recherches métallurgiques, de l'École des Mines, Paris.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Considérations sur les mécanismes des cinétiques d'Elovitch.* Note (*) de MM. **Jean Barriol** et **Jean-Louis Rivail**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs montrent que, formellement, la loi d'Elovitch qui régit certaines cinétiques de chimisorption, peut être mise sous une forme équivalente suggérant un mécanisme d'interaction en phase adsorbée.

Un grand nombre de phénomènes d'adsorption de gaz solides ont leur cinétique régie par la loi d'Elovitch :

$$\frac{dq}{dt} = a\,e^{-\alpha q}, \tag{1}$$

où q représente la quantité de gaz adsorbée. On considère souvent qu'une telle loi correspond à une énergie d'activation variable avec la quantité de matière adsorbée, et s'interprète notamment à partir d'un modèle électronique faisant intervenir la variation du niveau de Fermi, et du potentiel d'extraction des électrons lors de la fixation de molécules. Il semble qu'un type différent d'explication puisse s'introduire en remarquant que la loi est formellement équivalente à

$$v = c\left(1 - \frac{q}{q_\infty}\right)^n \tag{2}$$

pour n suffisamment élevé.

L'intégration conduit à la relation

$$\left(1 - \frac{q}{q_\infty}\right)^{n-1} = \frac{t_0}{t+t_0}, \tag{3}$$

avec

$$\frac{1}{t_0} = \frac{c(n-1)}{q_\infty}.$$

Nous pouvons noter, que pour des valeurs faibles de q/q_∞, la relation (3) prend la forme approchée

$$\log(t+t_0) = 2,3(n-1)\frac{q}{q_\infty} + \log t_0,$$

soit

$$q = \frac{q_\infty}{2,3(n-1)}\log(t+t_0) - \frac{q_\infty}{2,3(n-1)}\log t_0,$$

comparable à

$$q = \left(\frac{2,3}{\alpha}\right)\log(t+t_0) - \left(\frac{2,3}{\alpha}\right)\log t_0,$$

avec

$$t_0 = \frac{1}{\alpha a},$$

proposée par Taylor et Thon [1], comme expression de la loi d'Elovitch.

Remarquons que, de plus, la relation (3) conduit à une quantité adsorbée q_∞ finie lorsque t augmente indéfiniment au contraire de la loi d'Elovitch qui, de la sorte, ne peut représenter que le début du phénomène.

Notons également que les résultats de Maxted et Moon ([2]) sur l'adsorption de l'hydrogène sur le platine, qui ne vérifient pas la loi d'Elovitch au bout d'un temps relativement court peuvent être représentés par la relation (3), mais en prenant q_∞ et n sensiblement inférieurs aux valeurs généralement rencontrées dans les études de chimisorption (*fig.* 1 et 2).

On peut parvenir à une loi du type (2), par un mécanisme de fixation sur sites, en posant que la probabilité pour qu'un site soit libre étant $1 - q/q_\infty$, le processus de fixation nécessite de trouver une famille de n sites donnés, simultanément libres. On peut supposer, par exemple, que la chimisorption

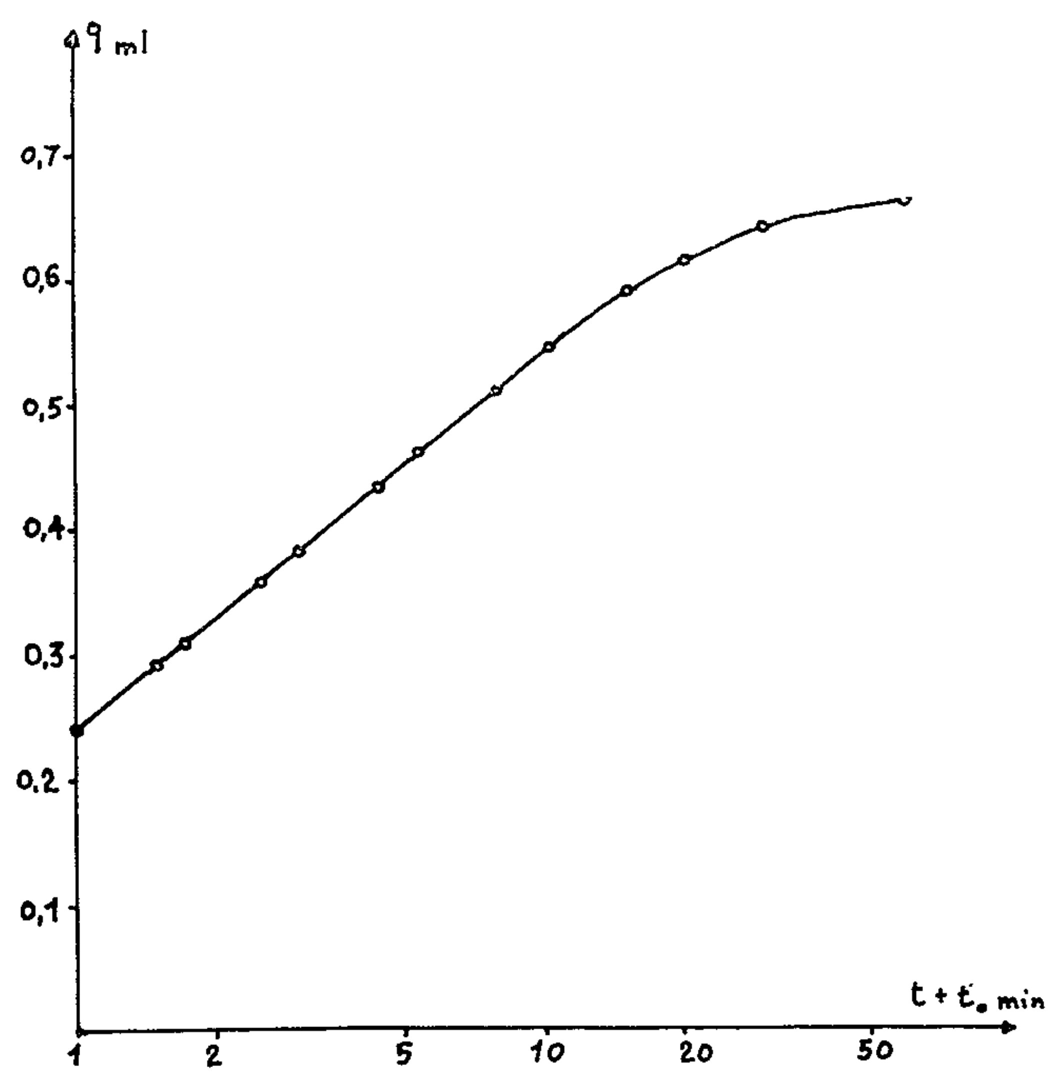


Fig. 1. — Représentation d'Elvoitch de la cinétique d'adsorption à 18°C de l'hydrogène sur le platine (d'après Maxted et Moon).

d'une molécule sur un site nécessite une dissipation d'énergie amenant en général une perturbation locale très importante et amène le départ des molécules immédiatement voisines, de sorte que tout choc efficace doit intervenir sur une plage libre, d'une certaine étendue. Une condition de même nature pourrait intervenir en envisageant des transferts électroniques locaux.

On conçoit qu'un tel mécanisme s'arrête pratiquement dès que le taux d'adsorption devient tant soit peu élevé, ce qui est conforme à l'expérience qui montre que les adsorptions obéissant à la cinétique d'Elovitch dépassent rarement une faible fraction de la monocouche. Ce point peut être précisé en prenant un modèle très simple dans lequel les N sites d'adsorption sont distribués en ν cellules comportant chacune n sites ($N = n\nu$). Si x molécules sont distribuées au hasard, la probabilité qu'une des cellules soit vide est

$(1 - 1/\nu)^x \sim e^{x/\nu} = e^{-n\theta}$, où $\theta = n/N$ est le taux d'occupation des sites. La probabilité qu'il existe des sites libres gouverne la cinétique de l'adsorption qui s'arrête lorsque cette probabilité devient trop faible, soit 10^{-3} pour fixer les idées, d'où $n\theta \sim 6{,}9$. Cette condition peut être réalisée en prenant par exemple $\theta = 0{,}2$ ou $n \sim 35$, valeur suffisamment élevée pour que (3) soit équivalent à la loi d'Elovitch.

L'étude inverse du phénomène de désorption exigerait que le départ d'une molécule puisse seulement intervenir sur des plages suffisamment peuplées, et se déroule d'une manière analogue.

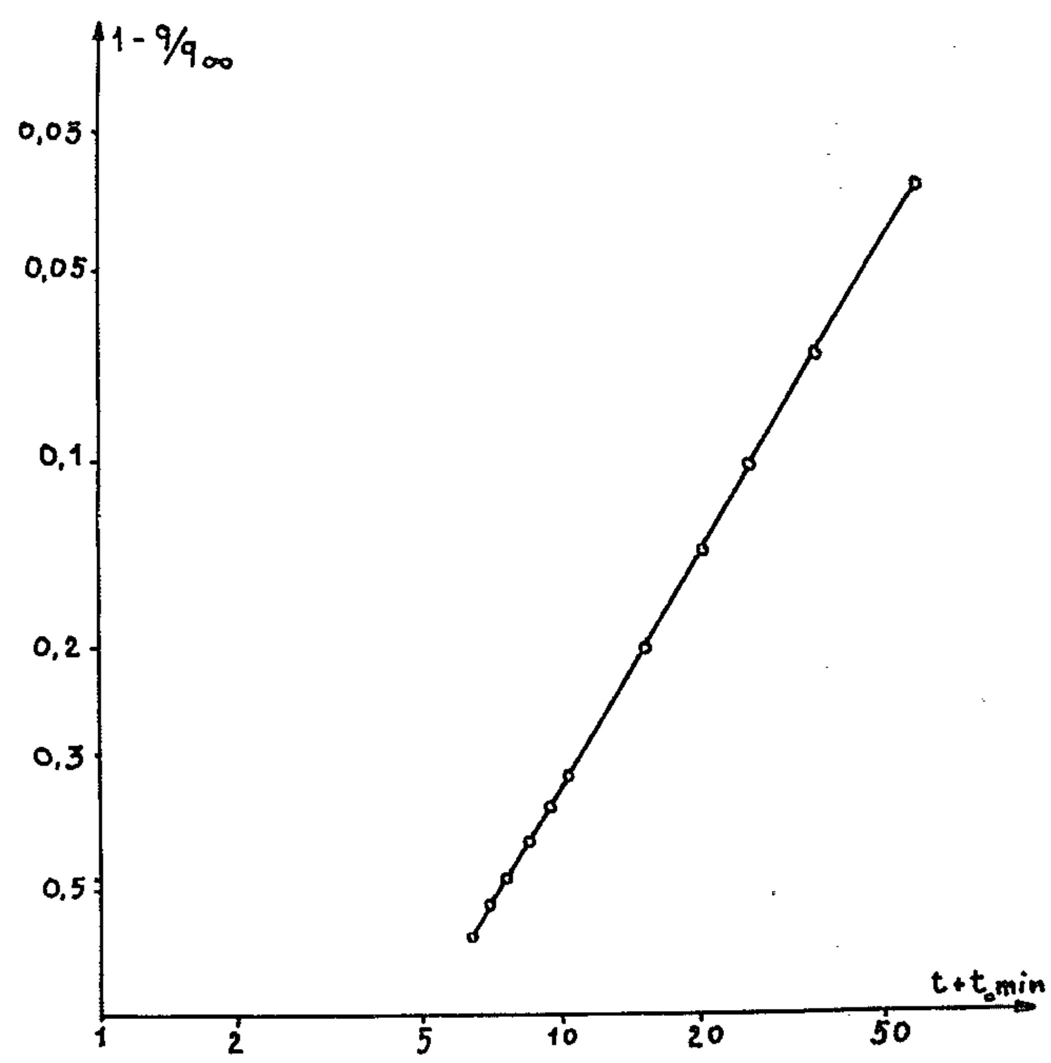


Fig. 2. — $\log(1 - q/q_\infty)$ en fonction $\log(t + t_0)$ avec $q_\infty = 0{,}69$ ml, $t_0 = 5{,}5$ mn pour l'adsorption à 18°C de l'hydrogène sur le platine (d'après Maxted et Moon).

Il est vraisemblable que le mécanisme proposé est simpliste, mais c'est une manière d'introduire un processus essentiellement distinct de ceux considérés en cinétique homogène, à savoir l'intervention de fluctuation de distribution des molécules adsorbées dans le mécanisme intéressant chaque molécule particulière, ce qui revient au fond à considérer comme essentiel le rôle des interactions en phase adsorbée. On peut considérer qu'on retrouve, sous une autre forme, le fait que l'énergie d'activation est fonction de la quantité de substance déjà fixée.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) H. A. Taylor et M. Thon, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4169.
(2) E. B. Maxted et C. H. Moon, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 1542.

(*Laboratoire de Chimie théorique, Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Relation entre l'activité catalytique du nickel de Raney et sa teneur en hydrogène de constitution.* Note (*) de MM. **Jean Vidal**, **Gilles Lefebvre** et **Fernand Coussemant**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'hydrogène de constitution, dont la présence est nécessaire à l'activité catalytique du nickel de Raney, peut être consommé par voie chimique, dans des conditions douces. On dispose ainsi d'une méthode souple et sélective en vue de préciser la forme sous laquelle il se trouve et le rôle qu'il assume dans le processus catalytique.

Il est connu que l'activité du nickel de Raney dépend étroitement de la quantité d'hydrogène qui entre dans sa constitution et de nombreux auteurs se sont intéressés à cette question, dont certains très récemment [(1), (2)]. Ces travaux consistent généralement à éliminer l'hydrogène par voie physique en vue de tirer des effets observés ensuite en catalyse des renseignements quant à la forme sous laquelle l'hydrogène se trouve dans le nickel de Raney.

Ainsi, lorsqu'on déshydrogène ce dernier sous vide, on trouve que son activité varie linéairement avec sa teneur en hydrogène (3). Cependant, les résultats divergent notablement puisque, par exemple, selon l'auteur et le mode opératoire, le nickel de Raney contient de 90 à 150 ml (3,7 à 6,2 mmoles) d'hydrogène par gramme et que l'accord n'est nullement fait sur la façon dont il est lié au nickel.

On sait, par ailleurs, que le nickel de Raney est parfois utilisé en Chimie organique comme réactif d'hydrogénation, sans appoint d'hydrogène extérieur et, dans la même ligne, il est facile de montrer expérimentalement, en hydrogénant par exemple de l'acétone en solution dans l'éthanol à 40°C et sous 1 à 2 atm d'hydrogène, que la quantité de produit formée croît légèrement plus vite que la quantité d'hydrogène consommée, l'écart tendant vers une limite supérieure de 4 mmoles environ par gramme de nickel de Raney. Il paraît donc possible de déshydrogéner ce dernier par voie chimique, dans des conditions très douces, voisines de celles de son emploi normal et telles qu'il ne soit pas physiquement modifié.

La cinétique de la réaction précédente a été complètement élucidée par d'autres auteurs (4); l'allure de la réaction est presque insensible aux concentrations relatives d'acétone et d'isopropanol (ordre quasi nul) et, d'autre part, elle dépend peu de la pression d'hydrogène au-dessus de 1 atm absolue environ : la figure 1 montre, en effet, que la différence est faible entre les résultats d'un essai où la pression d'hydrogène a varié en une seule fois entre 25 et 5 atm (courbe 1) et ceux d'un autre essai où elle a varié entre 2 et 1 atm par recharges successives (courbe 2). Cependant, si l'on répète cette deuxième expérience en intercalant un temps mort de 2 mn avant chaque réinjection d'hydrogène, on obtient la courbe 3 de la même figure et l'on note que si la vitesse est initialement la même

que dans l'expérience 2, elle décroît fortement à mesure que les temps morts s'ajoutent. Enfin, si on laisse le nickel de Raney en contact avec une petite quantité d'acétone en solution dans l'alcool éthylique, pendant plusieurs heures, à la température ordinaire, il est presque complètement désactivé, comme le montre la courbe 4 de la figure 1.

D'autres substances réductibles peuvent jouer le rôle de l'acétone et consommer l'hydrogène du nickel de Raney. Il en est ainsi des oléfines telles que l'isooctène et l'on peut vérifier que la désactivation n'est pas spécifique de l'accepteur d'hydrogène en contrôlant que le nickel désactivé par l'acétone est inactif dans l'hydrogénation de l'isooctène et *vice versa*.

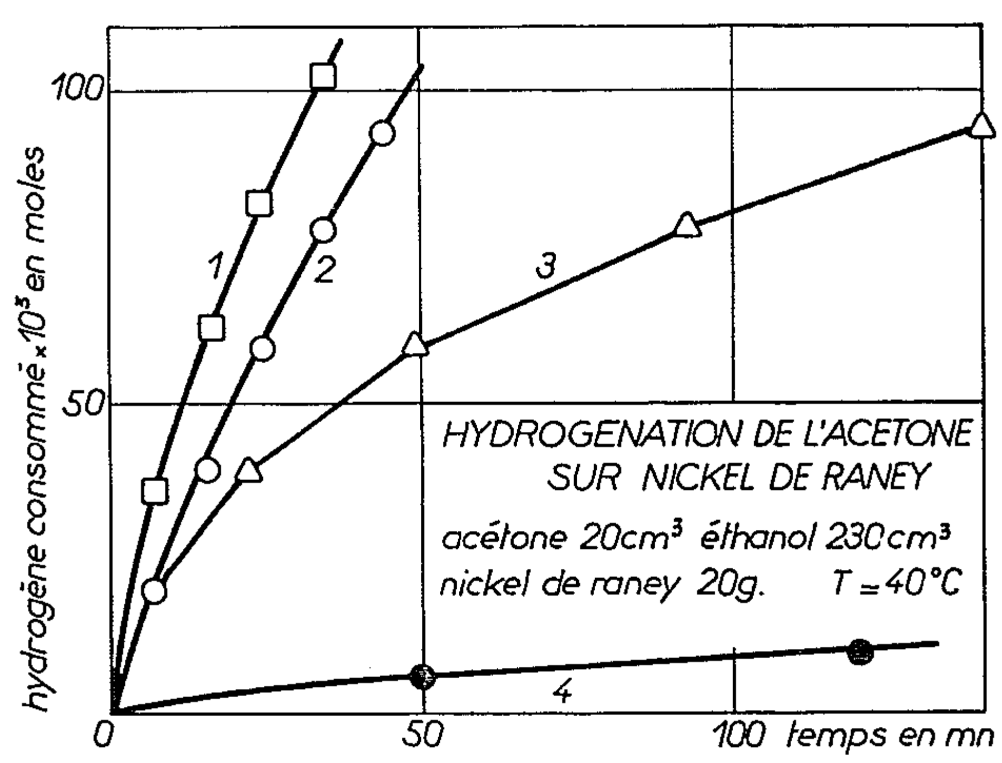


Fig. 1.

En le mettant en œuvre par défaut, l'accepteur d'hydrogène est complètement hydrogéné après un temps variable qui, couramment, ne dépasse pas 2 h et l'on peut de la sorte priver le nickel de Raney d'une quantité connue d'hydrogène, jusqu'à une limite qui reste dans tous les cas égale sensiblement à 4,5 mmoles par gramme. Utilisé en hydrogénation, le catalyseur partiellement déshydrogéné manifeste une activité réduite dont on peut prendre pour mesure la constante de vitesse d'hydrogénation de l'acétone dans des conditions fixées : 40°C, 2 atm.

La figure 2 illustre les résultats ainsi obtenus en opérant dans l'alcool éthylique, avec l'acétone et l'isooctène comme accepteurs d'hydrogène. Il apparaît, en premier lieu, qu'il est indifférent d'utiliser l'un ou l'autre de ceux-ci pour provoquer la désactivation et qu'il est, par conséquent, justifié de rapporter leur action au terme commun que constitue l'hydrogène consommé. On note ensuite que, dans les conditions particulièrement douces où l'on opère, le catalyseur perd son activité non pas proportionnellement à la quantité d'hydrogène dont il est privé mais, au contraire, d'autant plus rapidement qu'il s'agit des premières fractions de celui-ci; en cela, l'effet de la déshydrogénation par voie chimique est très différent de celui que provoque le chauffage sous vide.

Par ailleurs, la désactivation totale ou partielle du nickel de Raney est apparemment irréversible sous la seule action de l'hydrogène en milieu organique, dans les conditions de température et de pression indiquées plus haut.

Le nickel de Raney est utilisé couramment en dispersion dans de nombreux solvants tels que l'eau, les alcools, les éthers-oxydes ou les hydrocarbures et il convenait, par conséquent, d'étendre l'expérimentation à quelques représentants de ces groupes chimiques. Incidemment, des interactions entre le solvant et le nickel de Raney ont parfois été invoquées ([5]) pour rendre compte d'effets particuliers, mais on a pu vérifier l'innocuité de l'alcool éthylique à cet égard dans les limites de temps où l'on opère.

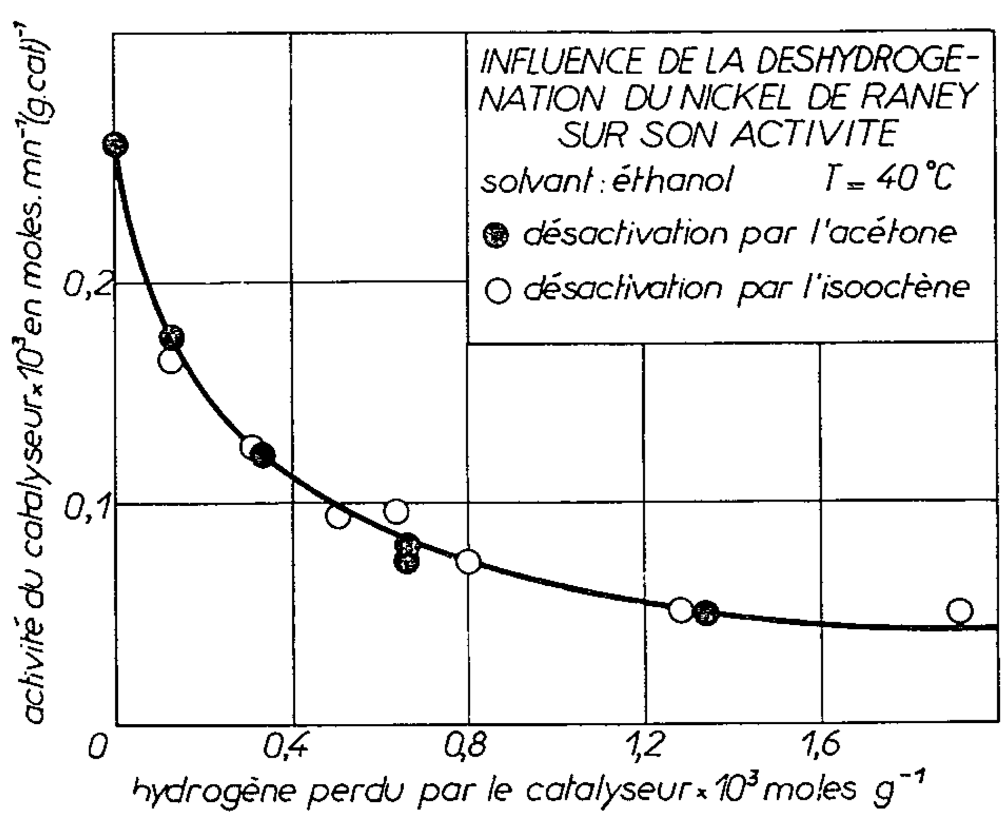


Fig. 2.

Dans les différents solvants utilisés, l'eau mise à part, le nickel de Raney se comporte qualitativement comme dans l'éthanol en ce qui concerne sa déshydrogénation et sa désactivation concomitante. Quantitativement, il en va différemment et l'effet de la déshydrogénation varie considérablement selon le milieu dans lequel elle a lieu, ainsi que l'illustrent, pour les solvants indiqués ci-dessous, les valeurs de l'activité résiduelle exprimée relativement à celle du nickel frais :

Méthanol	0,06	Propanol-2	0,8
Éthanol	0,11	Butanol-2	0,6
Propanol-1	0,25	*p*-dioxanne	0,25
Butanol-1	0,20	Cyclohexane	0,17

La désactivation est particulièrement marquée dans les alcools primaires, le dioxanne et le cyclohexane; ceci suggère qu'elle dépend, en fait, d'une pression d'hydrogène à l'équilibre, réelle ou potentielle, liée à la facilité avec laquelle le solvant peut être déshydrogéné. Plus précisément, on met

en lumière un parallélisme entre le taux de désactivation et la variation d'énergie libre qui accompagne la déshydrogénation de chacun des solvants.

Dans l'eau, le nickel de Raney est susceptible de céder la même quantité d'hydrogène que dans les solvants organiques, mais à l'inverse de ce qui se passe dans ces derniers, il recouvre rapidement son activité initiale lorsqu'il est soumis à l'action de l'hydrogène. De même, le nickel de Raney, préalablement désactivé dans un solvant organique, peut être réactivé en milieu aqueux, vraisemblablement par un processus d'ordre électrochimique.

Ainsi, par leur reproductibilité et la possibilité de les exploiter quantitativement, les faits rapportés ici ouvrent la voie à une expérimentation douce et sélective, particulièrement bien adaptée à l'étude d'un catalyseur aussi actif et, à certains égards, aussi fragile que le nickel de Raney.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) HSIEN-CHENG YAO et P. H. EMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1086.

(2) P. MARS, J. J. F. SCHOLTEN et P. ZWIETERING, *IIe Congrès international de Catalyse*, Paris, 1960.

(3) H. A. SMITH, A. J. CHADWELL Jr et S. S. KIRSLISS, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 820.

(4) C. THONON et J. C. JUNGERS, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 58, 1949, p. 331.

(5) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 5 V, 1938, p. 1592.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de la cinétique de la réaction d'oxydation du benzène en phase gazeuse.* Note (*) de M. **Jean Drillat** et Mlle **Marie-Odile Euverte**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxydation du benzène est étudiée au moyen des enregistrements de la variation de la pression en fonction du temps. Cette oxydation est une réaction en chaînes ramifiées, doublée d'un phénomène de paroi dont il est possible de s'affranchir partiellement. Les courbes obtenues permettent la mesure des constantes cinétiques : énergie d'activation, facteur de ramification, ordres partiels et ordre global.

La présente Note fait suite à une série de travaux déjà rapportés [1]. Rappelons que la détermination des constantes cinétiques de la réaction est effectuée à partir des enregistrements de la variation de la pression au cours du temps selon une méthode décrite ailleurs [2]. Précédemment nous avions montré l'importance des facteurs hétérogènes sur le déroulement de la réaction. Nous avions pu nous en affranchir partiellement par un mode opératoire qui consistait à laver le réacteur avec le mélange à étudier avant d'enregistrer la variation de la pression après qu'il ait été isolé. La paroi était alors pratiquement saturée. Ici, nous avons utilisé un appareil classique d'étude en système statique [3] : le mélange gazeux est introduit dans le réacteur qui a été maintenu sous vide un temps suffisant pour que la surface soit désorbée.

Les enregistrements obtenus, schématisés sur les figures 1 et 2, peuvent s'interpréter comme étant la superposition de deux courbes : l'une (B) correspondant à un modèle décrit par Semenov pour les réactions en chaînes ramifiées, l'autre (A) n'appartenant pas au processus en chaînes et faisant intervenir la surface. Ce phénomène n'apparaissait pas lors de l'étude à parois saturées.

Étant donné la structure de la silice et la nature des phénomènes d'adsorption qui y sont possibles, nous avons pensé que le benzène jouait un rôle prépondérant dans cette adsorption. En effet, comme l'a fait remarquer Drillat, d'après les travaux de Kiselev [4], il y a formation d'une liaison hydrogène entre le noyau benzénique et les atomes de la surface, qui n'a pas lieu avec les autres composants du mélange initial (O_2) et (N_2).

Cette adsorption doit donc être indépendante de la présence de l'oxygène et en conséquence nous avons pensé éliminer en partie la réaction (A) en soustrayant de l'enregistrement global (C) (obtenu avec un mélange C_6H_6-O_2-N_2) l'enregistrement effectué dans les mêmes conditions mais en l'absence d'oxygène (mélange C_6H_6-N_2).

Les résultats obtenus confirment cette hypothèse, et cette méthode nous permet d'isoler les courbes du type Semenov dont dépend le calcul des constantes cinétiques.

Les mesures ont été effectuées pour un réacteur de diamètre D = 32 mm, de surface S = 153 cm^2, et de volume V = 67,2 ml (rapport S/V = 2,3 cm^{-1}).

Les mélanges étudiés se composaient de 10 % d'oxygène et respectivement de 2,5; 5; 7,5; 10 et 12,5 % de benzène, le complément étant de l'azote.

Chacun de ces mélanges a été étudié à 570, 600, 640, 670 et 700°C pour des pressions totales d'introduction de 50, 100, 150, 200, 250, 300 et 350 mm de mercure.

A partir de ces mesures, nous avons pu déterminer une énergie d'activation moyenne $E \simeq 62 \pm 5$ kcal/mole qui est en assez bon accord avec nos précédents résultats (E = 60 kcal/mole) (1) et ceux indiqués par la littérature [(5), (6)].

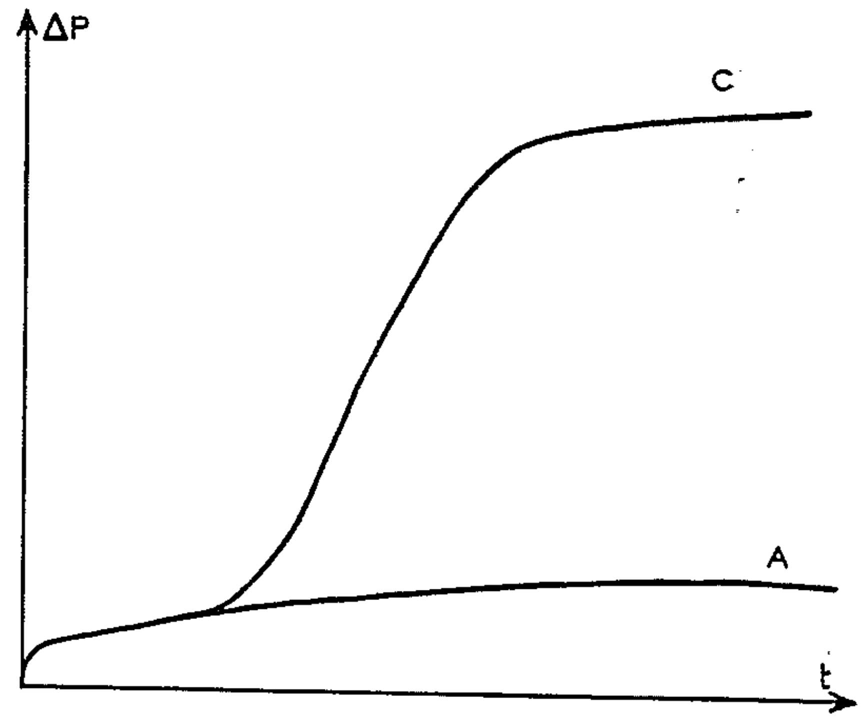


Fig. 1. — A. Mélange C_6H_6-N_2; C. Mélange C_6H_6-O_2-N_2.

D'après Ben Aim et Drillat (2), le produit du facteur de ramification au maximum de vitesse φ_M par la période d'induction τ doit être constant.

Ce produit a été trouvé variant entre 1 et 3,5. φ_M et τ variant dans le rapport de 1 à 1000, la loi $\varphi_M \tau$ = Cte peut être considérée comme vérifiée.

Cependant ce produit varie de façon continue dans l'intervalle indiqué : il croît en fonction de la pression et décroît en fonction de la température, En effet φ_M représente le facteur de ramification global dans lequel intervient le terme φ_d tenant compte de la rupture des chaînes aux parois qui ne varie pas avec la température comme le terme lié à la réaction en chaînes, homogène. [Le facteur φ_d n'a pu être éliminé par la soustraction des courbes A et C puisqu'il est relatif à la réaction en chaînes (B) seule.]

D'autre part nous avons calculé l'ordre par rapport au benzène : cet ordre est 0 pour les faibles pressions partielles de benzène et 1 pour les pressions supérieures, la transition étant assez brusque. Ce phénomène est peut-être lié à des réactions de paroi.

L'ordre par rapport à l'oxygène, au contraire, semble varier en sens inverse : un peu supérieur à 1 à basse pression, il s'annule lorsque l'ordre

par rapport au benzène est 1, l'ordre global de la réaction étant toujours voisin de 1.

Les résultats obtenus par la méthode statique sont en assez bon accord avec les résultats antérieurs (ordre 1 par rapport au benzène et compris entre 0 et 1 par rapport à l'oxygène). Cependant le changement d'ordre par rapport au benzène est un résultat nouveau dans notre étude. Il ne pouvait être observé précédemment car les pressions partielles de C_6H_6 étaient nettement supérieures à celles utilisées ici et de plus les conditions initiales très différentes.

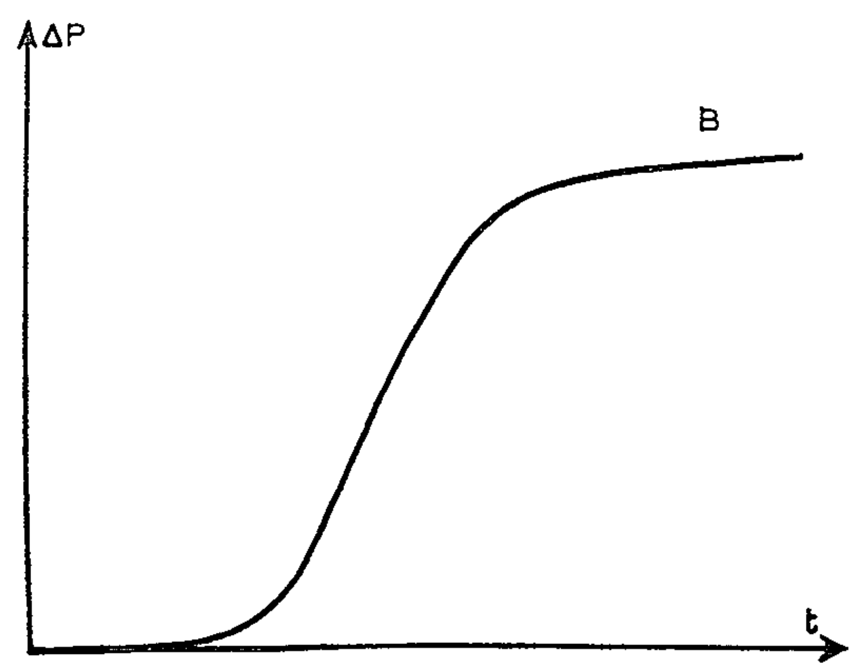


Fig. 2. — B. Enregistrement (C) - Enregistrement (A).

La réaction d'initiation hétérogène est fortement liée aux conditions de paroi et ceci surtout à basse pression où la diffusion est alors importante. Des mesures faites avec un réacteur de plus faible diamètre (donc de rapport surface/volume plus grand) ne permettent pas une étude quantitative précise, mais montrent très nettement un accroissement du phénomène hétérogène et confirment bien le rôle important de la paroi dans la réaction en chaînes.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) J. Drillat, *Thèse*, Paris, 1960.
(2) R. Ben-Aim et J. Drillat, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 519, 1962.
(3) Mallard et Le Chatelier, *Ann. Mines*, IV, 274, 1883.
(4) A. V. Kiselev, *The structure and properties of porous materials*, Butterworth Scientific Publications, 1958, p. 195.
(5) J. H. Burgoyne, *Proc. Roy. Soc.*, (A), 161, n° 55, 1957.
(6) G. H. N. Chamberlain et A. D. Walsh, 8e *Conseil international de Chimie Solvay*, 1952, p. 159.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réactions du nickel avec les carbures d'uranium.* Note (*) de MM. **François Anselin, Daniel Calais, Guy Dean** et Mme **Annick Van Graeynest**, transmise par M. Francis Perrin.

Au cours d'une étude sur la cinétique de frittage des carbures d'uranium contenant de faibles quantités de nickel, on a étudié les réactions UC-Ni et U_2C_3-Ni. On montre que, dans tous les cas, il y a formation du composé ternaire UC_2Ni. On explique ainsi la présence de diverses inclusions dans les carbures frittés et leurs proportions relatives.

Le fer et le cobalt qui jouent un rôle analogue au nickel dans le frittage des carbures donnent des composés du même type UC_2Fe et UC_2Co.

On a constaté que le nickel réagit avec les mono et sesquicarbures d'uranium suivants :

$$(1) \qquad 2\,UC + 6\,Ni \rightarrow UNi_5 + UC_2Ni,$$

$$(2) \qquad U_2C_3 + Ni \rightarrow UC + UC_2Ni.$$

Ces deux réactions ont été observées à 1200 et 1400°C respectivement, en chauffant sous vide des mélanges pressés de nickel et de UC ou U_2C_3. La figure 1 représente l'aspect micrographique du mélange 2UC + 6Ni après réaction. La composition des phases obtenues a été déduite de l'analyse ponctuelle à la microsonde de Castaing.

Les réactions (1) et (2) montrent que le diagramme ternaire U-C-Ni, proposé par Briggs, Barta et White [(1), (2)] est inexact puisqu'il repose partiellement sur l'existence de la réaction

$$2\,UC + 5\,Ni \rightarrow UNi_5 + UC_2.$$

Le composé UC_2Ni peut être préparé pur par synthèse directe suivant

$$(3) \qquad UC + C + Ni \rightarrow UC_2Ni \text{ à } 1400^\circ C.$$

Les composés isomorphes UC_2Fe et UC_2Co sont obtenus par des réactions du même type. La figure 2 montre, dans le cas de UC_2Co, l'aspect micrographique caractéristique, commun à tous ces composés. Sur le tableau I, sont rassemblées les valeurs comparées des paramètres de la maille tétragonale centrée, UC_2Ni paraît moins stable que ses homologues. Dès 1500°C il subit un début de décomposition avec formation de divers composés intermétalliques du système uranium-nickel, en particulier UNi_5 et UNi_2 (*fig.* 3).

TABLEAU I.

Composé.	Paramètre mesuré au diffractomètre à compteur λ Cu Kα. Profil α_1.			Paramètre mesuré sur chambre en retour (plane) λ Fe Kα.		
UC_2Ni....	$a = 4,961$,	$c = 7,346$,	$\frac{c}{a} = 1,481$	$a = 4,960$,	$c = 7,346$,	$\frac{c}{a} = 1,481$
UC_2CO...	$a = 4,944$,	$c = 7,316$,	$\frac{c}{a} = 1,480$	$a = 4,945$,	$c = 7,316$,	$\frac{c}{a} = 1,480$
UC_2Fe...	$a = 4,942$,	$c = 7,381$,	$\frac{c}{a} = 1,493$	$a = 4,941$,	$c = 7,382$,	$\frac{c}{a} = 1,494$

Les paramètres de UC_2Fe, seul composé ternaire de ce type déjà signalé, diffèrent légèrement de ceux donnés par P. Baldock, J. R. Mac Laren, H. J. Hedger et G. Briggs (3).

Application au frittage. — On sait que le nickel en faible quantité de l'ordre de 0,5 % en poids, permet d'abaisser à 1400°C la température de frittage du mono [3] et du sesquicarbure [4] d'uranium. On a cherché à vérifier, dans chacun de ces cas, si le nickel réagissait effectivement suivant les réactions (1) et (2).

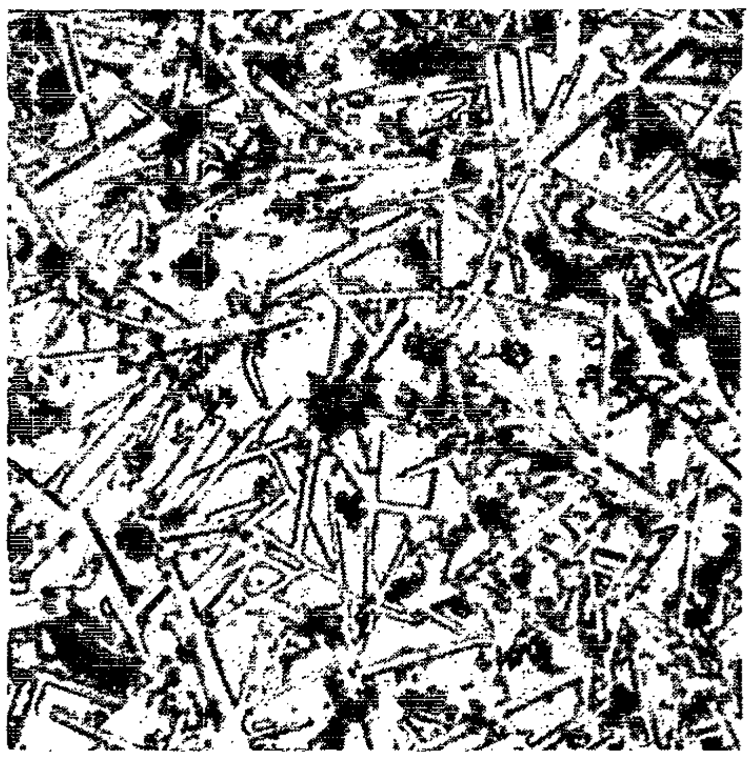


Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1. — UNi_5 + UC_2Ni (G × 500).
Fig. 2. — UC_2Co monophasé (G × 500).

a. Monocarbure. — L'examen micrographique du monocarbure permet de déceler de fines inclusions, réparties au hasard à l'intérieur des grains de carbure, par examen à la microsonde. Ces inclusions se révèlent riches en nickel, mais leurs dimensions qui sont inférieures à celles du spot de la sonde ($< 1\ \mu$) ne permettent pas l'analyse quantitative.



Fig. 3. — UC_2Ni partiellement décomposé (G × 500).

Lorsque le monocarbure contient des traces de sesquicarbure, on constate que les inclusions à base de nickel, se trouvent en majorité au contact des cristaux de UC et de U_2C_3.

b. Sesquicarbure. — L'examen micrographique montre que le sesquicarbure contient quelques cristaux isolés de monocarbure, eux-mêmes partiellement entourés par un liseré d'une troisième phase. Ce liseré est suffisamment large pour permettre l'analyse quantitative à la micro-



Fig. 4 *a*.



Fig. 4 *b*.

Fig. 4. — U_2C_3 fritté en présence de nickel.

Fig. 4 *a*. — La phase claire est du monocarbure dans une matrice de sesquicarbure.

Fig. 4 *b*. — Montre la répartition de la phase nickel (UC_2Ni) à l'aplomb des joints UC-U_2C_3. Image obtenue par déplacement de l'échantillon sous l'impact électronique du microanalyseur, le monochromateur étant calé sur la raie du nickel $K\alpha_1$ ($G \times 390$).

sonde (*fig.* 4) : il se révèle constitué de UC_2Ni. On confirme ainsi que la réaction (2) a bien lieu au cours du frittage de U_2C_3 en présence de nickel.

On remarque également que, à concentration égale en nickel, la quantité de phase UC_2Ni formée est environ six fois plus élevée dans le cas du sesquicarbure, ce qui explique que sa détection soit beaucoup plus facile que dans le monocarbure.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) G. Briggs, J. Barta et J. White, 4e *Plansee Seminar*, Reutte (Tirol), 1961, p. 249.
(2) J. Barta, G. Briggs et J. White, *J. Nucl. Mat.*, 4, n° 3, 1961, p. 322.
(3) R. Pascard, 4e *Plansee Seminar*, Reutte (Tirol), 1961, p. 387.
(4) F. Anselin, G. Dean, R. Lorenzelli et R. Pascard (sous presse).
(5) P. Baldock, J. R. Mac Laren, H. J. Hedger et G. Briggs, *J. Nucl. Mat.*, 5, n° 2, 1962, p. 257.

(*C. E. N., Fontenay-aux-Roses, D. Pu.*, B. P. n° 6.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux séries de composés ternaires, dérivés du bore :* $CuBS_2$ *et* $CuBSe_2$, *et dérivés du phosphore :* $CuPS_2$ *et* $CuPSe_2$. Note (*) de MM. **Jacques Kamsu Kom**, **Jean Flahaut** et **Louis Domange**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les composés $CuBS_2$ et $CuBSe_2$ d'une part, et $CuPS_2$ et $CuPSe_2$ d'autre part, possèdent des propriétés très différentes. Les deux premiers ne peuvent se préparer qu'à partir des sulfures constituants, sont très facilement hydrolysables et se dissocient à température peu élevée sous vide en libérant du soufre ou du sélénium. Les deux derniers se préparent à partir des trois éléments constituants, ne s'hydrolysent que très lentement, et se dissocient avec dégagement de P_2X_5. Les trois derniers composés sont des surstructures de la blende ou de la wurtzite, et l'on indique les valeurs des paramètres des sous-réseaux.

Nous avons entrepris [(1), (2)] une étude systématique des phases susceptibles de prendre naissance dans les systèmes Cu^I—B—X et Cu^I—P—X, dans lesquels X peut être du soufre, du sélénium ou du tellure. Lorsque X est du soufre ou du sélénium, nous avons caractérisé les composés isomorphes CuBX ou CuPX que nous avons déjà décrits [(1), (2)] et les composés $CuBX_2$ et $CuPX_2$ qui font l'objet de la présente Note. Lorsque X est du tellure, nous n'avons pu obtenir jusqu'à présent que des mélanges de divers tellurures de cuivre avec le bore ou le phosphore.

Les combinaisons du cuivre, du phosphore et du soufre ont fait l'objet de plusieurs travaux anciens, qui n'apportent pas de preuves certaines de l'existence de composés décrits sous diverses formules : $Cu_4P_2S_7$, Cu_4PS_3, Cu_3PS_4 et Cu_3PS_3 [(3), (4), (5)]. Par contre, nous relevons à propos des dérivés du bore une Communication récente dans laquelle le composé $CuBS_2$ est obtenu en ampoule scellée par union des sulfures Cu_2S et B_2S_3, à l'aide de chauffages successifs à 1200 et à 600°C [Thomas et Tridot (6)].

Les préparations des composés $CuBX_2$ et $CuPX_2$ obéissent à des principes différents. Les dérivés du phosphore sont préparés en chauffant vers 800°C les mélanges des trois éléments cuivre, phosphore et soufre (ou sélénium) dans des ampoules scellées sous vide, pendant 24 h. On peut également partir de mélanges des deux sulfures Cu_2S et P_2S_3, ou des deux séléniures correspondants, chauffés dans les mêmes conditions.

Au contraire, les dérivés $CuBX_2$ du bore ne peuvent être préparés à partir des éléments : on obtient dans tous les cas le composé CuBS (ou CuBSe) en présence d'excès de soufre (ou de sélénium) pour toutes les températures comprises entre 600 et 1200°C. Les composés $CuBX_2$ ne se forment que lorsqu'on part du sulfure de bore B_2S_3 (ou du séléniure de bore B_2Se_3) préalablement préparés par union des éléments. La combinaison du séléniure de cuivre Cu_2Se avec le séléniure de bore B_2Se_3 se fait aisément et conduit au composé $CuBSe_2$ dans un grand domaine de températures, entre 600 et 1200°C. L'union du sulfure de cuivre Cu_2S avec le sulfure de bore B_2S_3 est plus difficile, et nous n'avons obtenu de bons résultats qu'en

chauffant les mélanges de ces deux sulfures pendant une heure entre 900 et 1000°C.

Les composés $CuBS_2$ et $CuPS_2$ se présentent sous l'aspect de poudres légères, ne montrant à l'examen microscopique aucune facette cristalline. $CuBSe_2$ et $CuPSe_2$ sont obtenus sous la forme de globules à cassure vitreuse. Les couleurs des poudres sont les suivantes : noir grisâtre pour $CuBS_2$ et $CuBSe_2$, jaune vif pour $CuPS_2$, noire pour $CuPSe_2$.

Les dérivés du bore sont extrêmement sensibles à l'humidité atmosphérique, et sont rapidement attaqués par l'eau froide, en laissant un résidu de Cu_2X. Au contraire, les dérivés du phosphore résistent beaucoup mieux à l'humidité atmosphérique, et ne présentent pas d'altération visible au bout d'un mois d'immersion dans l'eau froide désaérée.

Les analyses chimiques ont porté sur les trois éléments de chacun des composés et ont confirmé avec précision les formules proposées.

Les températures de fusion ont été évaluées par analyse thermique différentielle. Tous ces produits sont extrêmement dissociables, et pour limiter leur dissociation au cours de la mesure, nous les avons placés à l'intérieur de petites ampoules de silice scellées sous vide. Pour les composés du phosphore, l'accident thermique dû à la fusion est étalé sur un assez grand intervalle de température et nous ne pouvons indiquer qu'une zone de fusion. La solidification est, au contraire, brutale et permet une bonne détermination de la température :

	$CuBS_2$.	$CuBSe_2$.	$CuPS_2$.	$CuPSe_2$.
Fusion (°C)	950	585	860-990	580-680
Solidification (°C)	-	-	910	640

Pour les dérivés du phosphore, ces températures sont nettement plus élevées que celles obtenues pour CuPS (solidification à 690°) et pour CuPSe (solidification à 540°C). C'est l'inverse pour les dérivés du bore.

L'étude cristallographique révèle les points suivants : $CuBS_2$ possède un type cristallin particulier que nous n'avons pu identifier. $CuBSe_2$ est une surstructure d'un réseau du type blende, lequel cesse d'être exactement cubique pour devenir quadratique avec un rapport c/a très voisin de l'unité. $CuPS_2$ et $CuPSe_2$ sont des surstructures d'un réseau de type wurtzite. Ainsi, les trois composés $CuBSe_2$, $CuPS_2$ et $CuPSe_2$ sont des surstructures de réseaux tétraédriques.

Les raies les plus intenses des diagrammes de rayons X permettent de calculer les paramètres des sous-réseaux blende et wurtzite (tableau I). En plus de ces raies fortes s'observent de nombreuses raies faibles de surstructure qui ne peuvent s'interpréter dans les réseaux simples ci-dessus.

Les mesures des densités (tableau I) concordent avec la présence de deux molécules $CuBSe_2$ par maille du sous-réseau du type blende, et d'une molécule $CuPX_2$ par maille du sous-réseau du type wurtzite.

TABLEAU I.

Caractéristiques cristallines des composés $CuBX_2$ *et* $CuPX_2$.

Composé.	Caractéristiques des sous-réseaux. Système cristallin.	Paramètres (Å).	Rapport $\frac{c}{a}$.	Distance moyenne M—X (Å).	Densité calculée (g/cm³).	Densité expérimentale.
$CuBS_2$	?	–	–	–	–	3,13
$CuBSe_2$	Quadratique	$a = 5{,}539$; $c = 5{,}367$	0,969	2,372	4,69	4,40
$CuPS_2$	Hexagonal	$a = 3{,}652$; $c = 6{,}085$	1,666	2,252	3,72	3,55
$CuPSe_2$	»	$a = 3{,}853$; $c = 6{,}392$	1,659	2,372	5,10	5,01

L'aspect particulier des diagrammes, et ces observations, permettent d'envisager que les atomes de ces composés occupent les sites caractéristiques des structures de la blende et de la wurtzite. Mais la présence de deux atomes différents (cuivre et bore, ou cuivre et phosphore) sur l'unique réseau de l'atome métallique des structures blende ou wurtzite de formule générale MX, crée une nouvelle périodicité qui conduit à des mailles de plus grand volume.

Dans de telles surstructures, chaque atome de cuivre et chaque atome de phosphore (ou de bore) sont aux centres de tétraèdres dont les sommets sont occupés par des atomes de soufre (ou de sélénium). Des distorsions peuvent exister par rapport au réseau idéal de la blende ou de la wurtzite, ainsi que le révèle par exemple l'affaiblissement des raies (002) des sous-réseaux wurtzite, ou la déformation quadratique du sous-réseau blende signalée plus haut, mais la disposition relative des atomes de cuivre et de bore (ou de phosphore) d'une part, et de soufre (ou de sélénium) d'autre part, reste à peu de chose près la même. Il en résulte que les atomes de cuivre et ceux de bore ou de phosphore doivent occuper des positions sensiblement équivalentes par rapport aux atomes de soufre ou de sélénium. Il est probable que les liaisons Cu—X ne sont pas exactement de même nature que les liaisons B—X ou P—X, et qu'elles sont en particulier plus ioniques. Mais le point important est qu'il y a toujours un atome de soufre (ou de sélénium) entre deux atomes à comportement métallique quels qu'ils soient.

Bien que nous n'ayons aucune information sur la structure de $CuBS_2$, nous pouvons admettre qu'elle présente également une alternance entre les atomes de soufre et les atomes à comportement métallique, bore ou cuivre.

La dissociation thermique de ces composés conduit à une opposition très nette entre les dérivés du bore et ceux du phosphore.

Quelle que soit la température envisagée, de 600 à 1000°C, les composés $CuPX_2$ se dissocient suivant la réaction idéale

$$4\,CuPX_2 \rightarrow 2\,CuPX + Cu_2X + P_2X_5,$$

dans laquelle on souligne particulièrement l'absence de soufre ou de sélénium libre. Ce mécanisme est d'ailleurs explicable à partir de la structure tétraédrique des composés $CuPX_2$.

Au contraire, les dérivés du bore $CuBX_2$ ne libèrent vers 500°C que du soufre ou du sélénium libre, le résidu étant constitué de CuBX. Ce n'est qu'à température plus élevée qu'on assiste à la dissociation de ces derniers, suivant un mécanisme relativement complexe.

Nous reviendrons ultérieurement sur la nature des liaisons chimiques existant dans ces deux séries de composés.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) J. Flahaut, L. Domange et J. Kamsu Kom, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 299.

(2) J. Kamsu Kom, J. Flahaut et L. Domange, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 701.

(3) M. C. Friedel, *Bull. Soc. Chim.*, 11, 1894, p. 1057.

(4) L. Ferrand, *Ann. Chim. Phys.*, 7e série, 17, 1899, p. 388.

(5) A. Ferrari et L. Cavalca, *Gazz. Chem. Ital.*, 78, 1948, p. 283.

(6) D. Thomas et G. Tridot, Communication orale à la Société chimique de Lille, mars 1963 (*Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1131).

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation des sulfates acides* $K_3H(SO_4)_2$ *ou* K_2SO_4, $KHSO_4$ *et* $K_5H_3(SO_4)_4$ *ou* K_2SO_4, 3 $KHSO_4$ *par réaction dans l'état solide entre le sulfate monoacide* $KHSO_4$ *et le chlorure ou le sulfate neutre de potassium.* Note (*) de MM. **Pierre Silber** et **Christian Avinens**, présentée par M. Georges Champetier.

K_2SO_4 et $KHSO_4$ réagissent mutuellement dans l'état solide pour donner, si les proportions mises en jeu sont convenables, $K_3H(SO_4)_2$ ou $K_5H_3(SO_4)_4$, tous deux caractérisés pour la première fois par leurs diagrammes Debye-Scherrer. $K_3H(SO_4)_2$ a pu être isolé par voie aqueuse. $K_5H_3(SO_4)_4$ intervient dans le système K_2SO_4-HCl_{aq}.

Le pastillage d'un mélange pulvérisé de sulfate neutre et de sulfate monoacide de potassium, sous une pression de 10 t/cm², provoque, dès 20°C, une réaction avec formation de phases cristallines nouvelles. A cette température, et si l'on ne prend pas de précautions particulières pour confectionner les mélanges, la proportion restante des sulfates mis en œuvre est importante. Nous avons procédé à une étude radiocristallographique systématique du phénomène en opérant comme suit :

Les deux sels sont broyés, puis tamisés séparément, de façon à ce que les grains les plus gros de chacun d'eux n'aient pas plus de 40 μ de diamètre. Leur mélange, en proportion connue, est réalisé ensuite en les tamisant ensemble plusieurs fois de suite avec un tamis de 80 μ. Le mélange obtenu est comprimé sous 10 t/cm², puis chauffé pendant quelques heures. Après pulvérisation et enregistrement d'un premier diffractogramme, le mélange est à nouveau pastillé et chauffé. Ce cycle d'opérations est répété jusqu'à ce que les intensités relatives des pics des diffractogrammes ne varient plus. Nous avons vérifié par pesée à la balance analytique que les pastilles ne perdent pas de poids pendant la chauffe. C'est le cas avec nos produits si l'on ne dépasse pas 200°C. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau. Voici nos conclusions.

1° On distingue une première série de mélanges réactionnels de rapport molaire $KHSO_4/K_2SO_4$ inférieur ou égal à 1 dans les diagrammes Debye-Scherrer desquels la présence de sulfate acide $KHSO_4$ n'est pas décelable.

En partant du sulfate neutre et en utilisant des proportions croissantes de sulfate acide $KHSO_4$, le système de pics de diffraction du sulfate neutre perd progressivement en intensité puis disparaît des diffractogrammes des produits de réaction. Simultanément, un nouveau système de pics se met en place. Lorsque les deux sulfates réagissants sont utilisés en proportion équimoléculaire, les diffractogrammes ne renferment que ce nouveau système que nous attribuons à un sulfate acide de formule $K_3H(SO_4)_2$.

2° Pour l'ensemble des mélanges de rapport molaire $KHSO_4/K_2SO_4$ supérieur à 1, les produits de réaction ne possèdent qu'une seule série de

TABLEAU

Mélanges mis en œuvre.	Diagrammes Debye-Scherrer des produits de réaction.
$K_2SO_4 + KHSO_4$......	$K_3H(SO_4)_2$
$K_2SO_4 + 2KHSO_4$.....	$K_3H(SO_4)_2$: intensité moyenne ; quelques raies de $K_5H_3(SO_4)_4$;
$K_2SO_4 + 3KHSO_4$.....	$K_5H_3(SO_4)_4$
$K_2SO_4 + 5KHSO_4$.....	$K_5H_3(SO_4)_4$: intensité forte ; quelques raies de $KHSO_4$;
$K_2SO_4 + 6KHSO_4$.....	$K_5H_3(SO_4)_4$: intensité moyenne ; $KHSO_4$: intensité moyenne ;

pics de diffraction qui n'appartient à aucun des trois sels K_2SO_4, $KHSO_4$ ou $K_3H(SO_4)_2$. Avec le mélange de composition K_2SO_4, $3KHSO_4$, le produit de réaction ne possède que cette série de pics qui peuvent donc appartenir à un sulfate acide de formule $K_5H_3(SO_4)_4$. Car, avec des mélanges de rapport molaire $KHSO_4/K_2SO_4$ compris entre 1 et 3, les produits de réaction sont des mélanges des deux phases $K_3H(SO_4)_2$ et $K_5H_3(SO_4)_4$. D'autre part, avec des mélanges de rapport molaire $KHSO_4/K_2SO_4$ supérieur à 3, les produits de réaction sont des mélanges des deux phases $K_5H_3(SO_4)_4$ et $KHSO_4$.

3° La présence de sulfate neutre n'est pas décelable dans le diagramme de poudre des produits de réaction de rapport $KHSO_4/K_2SO_4$ supérieur à 1, celle de $KHSO_4$ n'y est décelable que lorsque ce rapport devient supérieur à 3. Par conséquent, les deux sels K_2SO_4 et $KHSO_4$ réagissent mutuellement pour donner, si les proportions mises en jeu sont convenables, $K_3H(SO_4)_2$ ou $K_5H_3(SO_4)_4$. Aucune autre phase cristalline n'est révélée dans nos conditions expérimentales.

4° Voici les distances réticulaires principales, en angströms, qui caractérisent ces deux sulfates acides. Les intensités relatives sont des moyennes d'un grand nombre de déterminations sur des échantillons de préparation distincte (diffractomètre à compteur avec le rayonnement monochromatique K_α du cuivre). Les raies secondaires peu intenses, qui sont nombreuses, ne sont pas mentionnées.

— $K_3H(SO_4)_2$: 4,77 (10), 4,43 (5), 3,57 (60), 3,42 (5), 3,218 (80), 2,820 (40), 2,597 (5), 2,378 (100), 2,225 (10), 2,125 (20), 1,959 (20), 1,819 (5), 1,786 (20), 1,697 (10), 1,630 (5), 1,612 (5), 1,559 (5).

— $K_5H_3(SO_4)_4$: 3,88 (30), 3,61 (85), 3,28 (90), 3,05 (100), 2,98 (15), 2,86 (20), 2,625 (5), 2,513 (5), 2,433 (5), 2,174 (10), 2,149 (5), 2,088 (10), 1,988 (10), 1,943 (10), 1,913 (10), 1,725 (5), 1,677 (10).

La méthode par réaction dans l'état solide qui nous a permis de caractériser les deux sulfates acides ci-dessus n'est pas susceptible de contrôle par analyse chimique. Malgré les précautions prises, on ne peut donc affirmer que les réactions dans les poudres sont totales, même si la radio-

cristallographie ne décèle plus, dans les produits de réaction, les deux sels mis en œuvre. L'existence des deux sulfates acides $K_3H(SO_4)_2$ et $K_5H_3(SO_4)_4$ a déjà été mise en évidence, à côté d'autres, par la méthode de Schreinemakers dans le système ternaire H_2SO_4-K_2SO_4-H_2O [(1), (2)]. Nous avons donc cherché à les préparer par voie aqueuse.

En nous basant sur les données de D'Ans (3), nous avons isolé deux phases cristallines auxquelles l'analyse chimique attribue les formules K_2SO_4, 1,05 $KHSO_4$ et K_2SO_4, 3,12 $KHSO_4$, respectivement proches de $K_3H(SO_4)_2$ et de $K_5H_3(SO_4)_4$. Ces cristaux sont trop acides, parce qu'il est difficile de les séparer de leurs solutions mères, très visqueuses, et beaucoup plus acides qu'eux à cause de leur solubilité non congruente.

Les diagrammes Debye-Scherrer des premiers sont souvent de qualité médiocre, mais tous les pics de diffraction repérables peuvent y être attribués à $K_3H(SO_4)_2$. Ces cristaux sont stables, thermiquement, jusque vers 235°C. Leur état de cristallisation s'améliore par chauffage à 200°C. Pastillés avec du sulfate monoacide $KHSO_4$, ils réagissent en donnant, si les sels réagissants sont utilisés dans la proportion de 1 mole de $K_3H(SO_4)_2$ pour 2 moles de $KHSO_4$, un produit qui possède le diagramme de poudre que nous avons attribué au sulfate $K_5H_3(SO_4)_4$. Tout cela confirme les conclusions qui découlent des expériences résumées dans le tableau.

Les cristaux de composition K_2SO_4, 3,12 $KHSO_4$ apparaissent très mal cristallisés aux rayons X, au point qu'il serait hasardeux de vouloir conclure. La vérification par voie aqueuse échoue donc en ce qui concerne la phase de formule $K_5H_3(SO_4)_4$. Mais cette dernière se retrouve dans le système K_2SO_4-HCl_{gaz}.

Le système K_2SO_4-HCl_{gaz} présente des points de ressemblance avec le système Na_2SO_4-HCl_{gaz} qui a fait l'objet d'une Note précédente (4) : fixation de 1 mole de gaz HCl par mole de sulfate neutre mis en œuvre, influence favorable de traces de vapeur d'eau sur la vitesse de réaction et sur l'état de cristallisation des produits formés, réversibilité de la réaction qui peut s'écrire, globalement :

$$\underbrace{K_2SO_4}_{m=0} + HCl_{gaz} \rightleftharpoons \underbrace{KHSO_4 + KCl}_{m=1}$$

m étant le rapport molaire HCl/K_2SO_4 de la fraction condensée du système. Mais les deux systèmes se distinguent par la nature des sulfates acides formés transitoirement, et par une plus grande complication dans le cas des sels de potassium qui sont moins bien cristallisés, dans l'ensemble, que les sels de sodium.

L'étude tensiométrique du système K_2SO_4-HCl_{gaz}, comparable à celle effectuée dans le système Na_2SO_4-HCl_{gaz}, en particulier par la mise en œuvre d'échantillons de rapport molaire $m = 1$ pour l'établissement d'isothermes tension-composition, n'a donné des résultats cohérents qu'au-

dessus de 125°C. Un seul équilibre univariant a pu être caractérisé comme suit :

$$\underbrace{4\,KHSO_4 + 4\,KCl}_{m=1} \rightleftharpoons \underbrace{K_5H_3(SO_4)_4 + 3\,KCl}_{m=0,75} + HCl_{gaz} + (\Delta H)$$

avec

$$\log P_{HCl} = 13,3 - 4,6\,\frac{10^3}{T} \qquad \text{et} \qquad (\Delta H)_{398}^{433} = +\ 21\ \text{kcal}.$$

Dans les diffractogrammes des masses réactionnelles correspondantes, tous les pics qui n'appartiennent ni au sulfate $KHSO_4$ ni au chlorure KCl font partie de la série que nous avons attribuée plus haut au sulfate acide $K_5H_3(SO_4)_4$.

La formation de ce dernier se confirme aussi par thermogravimétrie à l'air sec du mélange équimoléculaire $KCl + KHSO_4$. Avec un mélange convenablement préparé, et avec une montée de température suffisamment lente, la réaction entre les deux solides débute vers 65°C. Le départ de gaz chlorhydrique se ralentit nettement vers 115°C où la perte de poids correspond à celle que la relation équilibrée laisse prévoir pour la formation du sulfate acide $K_5H_3(SO_4)_4$ à partir du mélange mis en œuvre. Ces essais par thermogravimétrie montrent, de plus, que le sulfate monoacide $KHSO_4$ réagit au moins aussi facilement dans l'état solide avec le chlorure de potassium qu'avec le sulfate neutre de potassium.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) P. Pascal, *Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, VI, 1934, p. 207.

(2) *Gmelins Handb. der anorg. Chem.*, Verlag Chemie, Weinheim, Syst. n° 22, Kalium, 1938.

(3) D'Ans, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 80, 1913, p. 235.

(4) Silber et Avinens, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3174.

(Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, 8, rue de l'École normale, Montpellier.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les cristaux de carbure de bore.*
Note (*) de M. **Guy Vuillard**, présentée par M. Georges Champetier.

Des cristaux de carbure de bore limités par des faces planes relativement importantes sont facilement obtenus dans un four à bombardement électronique.

Par contre, il est rare de trouver des cristaux bien formés dans les régules obtenus à partir de mélanges fondus sous atmosphère de gaz inerte.

La température de fusion de ces cristaux s'élève de 2 360° pour B_4C à plus de 2 480°C pour $B_{13}C_2$.

La composition du carbure de bore n'a pas pu être définie par les méthodes classiques. Ridgway ([1]) qui, le premier, a donné la formule B_4C, a trié des cristaux dans la masse du produit industriel. Ensuite, de nombreux auteurs ont confirmé que les échantillons dont la composition pondérale avoisine 21,3 % de carbone ont des propriétés remarquables : dureté maximale, densité maximale (égale à 2,52). Clark et Hoard ([2]) ont établi la structure rhomboédrique et décrit la composition de la maille en utilisant des monocristaux d'origine industrielle.

Mais la phase rhomboédrique ci-dessus possède un large domaine d'homogénéité, allant au moins de 17 à 22 % de carbone. En dehors d'une phase bore, admettant une certaine proportion de carbone dissous, l'existence d'une autre phase cristalline n'a pas été confirmée dans le carbure de bore. De nombreux auteurs, en particulier Allen ([3]) se sont intéressés à la composition $B_{13}C_2$ dont la structure cristalline ne diffère de celle de B_4C que par un léger accroissement de la maille (2 %). Les deux mailles appartiendraient à la même phase solution solide. Idanov et coll. ([4]) ont admis la décomposition de $B_{13}C_2$ suivant la réaction très lente

$$3B_{13}C_2 \rightarrow 2B_{12}C_3 + 15B.$$

Le système se complique lorsqu'il existe une phase liquide. Certaines décompositions avec libération de carbone, sont expliquées par Meerson et Samsonov ([5]) par un phénomène péritectique réversible à 2 250°C :

$$B + \text{liquide} \rightleftarrows B_4C.$$

La réaction directe est lente. La phase liquide est une solution de carbone dont la solidification, au cours d'un refroidissement rapide libère du graphite.

Presque tous les travaux sur le carbure de bore utilisent des produits frittés. Plus rarement des recherches ont été effectuées sur des cristaux formés par hasard dans des mélanges hétérogènes. Des essais conçus dans le but d'obtenir de gros cristaux de carbure de bore devraient permettre de préciser les phases solides et les transformations possibles.

Le présent travail a pour objet l'obtention de tels cristaux.

Méthodes expérimentales. — 1° Des cristaux sont obtenus par fusion, dans un four à bombardement électronique, de mélanges bore-carbone préalablement frittés. Le traitement comprend plusieurs passages pour dégazer le mélange et rassembler l'ensemble fondu en bouton. Le dernier bombardement, prolongé de façon à obtenir une fusion profonde, est suivi d'un refroidissement lent sous bombardement décroissant.

2° Un autre procédé utilise un boîtier de graphite à peu près étanche aux gaz. Un mélange de poudres des deux corps simples, enfermé dans ce boîtier qui est scellé par une résine, est porté à haute température (2 350 à 2 550°C). Le four utilisé est un tube de graphite de faible diamètre (40 mm) et de grande longueur (750 mm) chauffé par induction. La fusion est indiquée par l'affaissement d'une pointe en carbure de bore fritté, placée sur le boîtier (méthode analogue à celle des « montres Seeger »). La température du traitement est suivie au pyromètre optique de Ribaud.

Résultats. — Les cristaux obtenus par bombardement électronique sont bien formés, limités par des surfaces planes, avec des arêtes atteignant 1 mm. La composition ne peut être fixée à l'avance, en raison de la forte volatilisation entraînée par le procédé.

Les cristaux obtenus par fusion dans un boîtier de graphite ont presque toujours des faces accidentées, caractérisées par l'existence de nombreux plis et de régions d'aspect conchoïdal. Exceptionnellement, on trouve des séries de losanges plans, dont la fragilité tient sans doute à l'extrême minceur.

Le bore utilisé dans ces recherches, purifié par fusion sous bombardement électronique et recristallisé, fond généralement à 2 370°C, rarement à 2 390°. Les cristaux de carbure de bore de composition B_4C sont complètement fondus à 2 360°. Les cristaux de composition $B_{13}C_2$ sont complètement fondus à 2 480°C. Toutes ces fusions sont franches, en quelques secondes le cristal se transforme en goutte de liquide.

Ces températures sont plus élevées que celles qu'on trouve dans la littérature. Les auteurs russes indiquent pour la température de fusion du bore 2 075°C ([6]) tandis que la valeur admise dans les tables de constantes américaines est 2 300°C.

Explication des figures.

Fig. 1, 2 et 3. — Cristaux obtenus par bombardement électronique.

Fig. 1 (× 100). — Pile de cristaux plats en forme de losange.

Fig. 2 (× 100). — Pyramide de triangles équilatéraux.

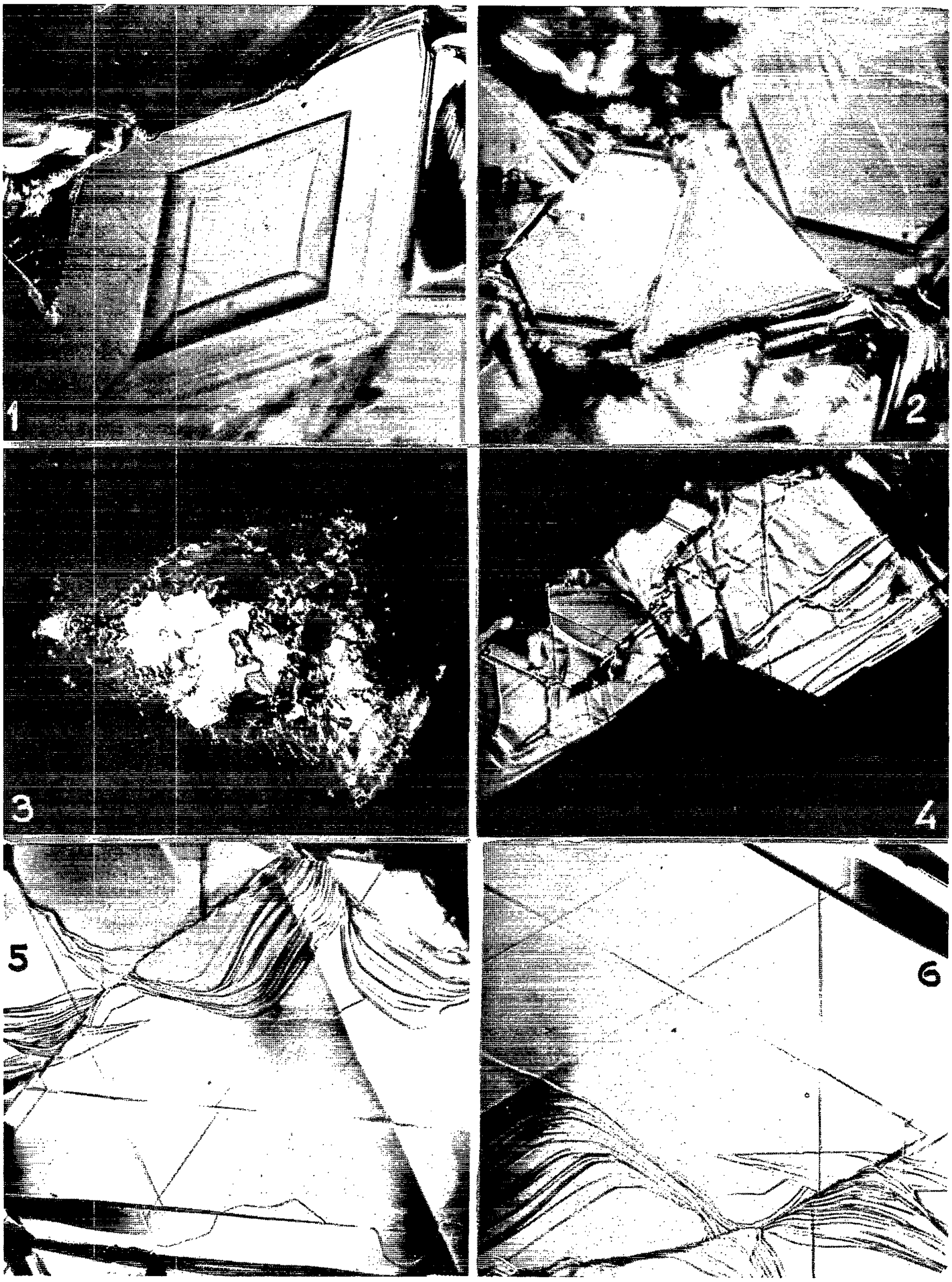
Fig. 3 (× 8). — Bloc polycristallin, tel qu'il s'est formé dans le creuset de cuivre refroidi du four à bombardement électronique.

Fig. 4, 5 et 6. — Cristaux trouvés dans un régule obtenu par refroidissement lent, à partir de 2500°C, d'un mélange bore-carbone enfermé dans un boîtier de graphite.

Fig. 4. — Ensemble cristallin. On remarque l'aspect froissé des faces cristallines.

Fig. 5. — Détail de la surface ridée des cristaux fragiles.

Fig. 6. — Pile de cristaux plats. Losanges et triangles.


1
2
3
4
5
6

(*) Séance du 4 décembre 1963.
(1) R. R. Ridgway, *Trans. Amer. Electrochem.*, 66, 1934, p. 117.
(2) H. K. Clark et J. L. Hoard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2115.
(3) R. D. Allen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3582.
(4) Jdanov, Meerson, Jouravlev et Samsonov, *J. Chim. Phys. U. R. S. S.*, 28, 1954, p. 1076.
(5) Meerson et Samsonov, *Acad. Sc. U. R. S. S. Izv. analy. physic. chim.*, 22, 1953, p. 92.
(6) Samsonov, *Le bore, ses combinaisons et ses alliages*, Édit. Acad. Sc. R. S. S. Ukraine, Kiev, 1960.

*(Division des Matériaux de l'O.N.E.R.A.,
Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales,
Châtillon-sous-Bagneux.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Polysulfates de sodium. Caractérisation d'un tétrasulfate* $Na_2S_4O_{13}$. Note (*) de MM. **Joseph Heubel** et **Bernard Vandorpe**, présentée par M. Georges Champetier.

Par action de deux polysulfates de nitryle sur l'amidosulfonate de sodium, on obtient des substances de formule globale $(SO_3)_5$, Na_2SO_4 et $(SO_3)_4$, Na_2SO_4. En faisant réagir ces produits avec $BaCO_3$ ou par décomposition thermique, on peut aboutir à $Na_2S_4O_{13}$ qui, en dessous de 120°, ne réagit ni avec $BaCO_3$ ni avec HCl, réactifs de SO_3. Il lui correspond un cliché de rayons X caractéristique.

A la suite de l'étude des réactions entre amidosulfonates et nitrates ([1]), qui, en raison de la dissociation $NO_3^- \rightleftharpoons NO_2^+ + O^{2-}$, se font suivant le schéma :

$$MNO_3 + M'SO_3NH_2 \rightarrow \underset{(I)}{MM'SO_4} + NO_2NH_2 \rightarrow (N_2O + H_2O)$$

nous avons tenté de préparer des polysulfates en faisant réagir un polysulfate de nitryle $(NO_2)_2S_nO_{3n+1}$ sur un amidosulfonate.

Par action de N_2O_5 solide ou vapeur sur SO_3 liquide à une température voisine de l'ambiante, on peut préparer, soit $(SO_3)_4$, N_2O_5, soit $(SO_3)_3$, N_2O_5. Ces deux composés, bien que n'ayant jamais été préparés par cette méthode à notre connaissance, sont cependant signalés par une dizaine d'auteurs qui n'identifient pas toujours à la fois l'un et l'autre. Zaslavskii ([2]) pense devoir attribuer au premier la structure $(NO_2^+)_2S_4O_{13}^{--}$ et Eriks ([3]) assigne au deuxième la formule $(NO_2^+)_2S_3O_{10}^{--}$. Nous avons fait réagir successivement le premier, puis le second sur 2 moles d'amidosulfonate de sodium. Le mélange des réactifs est fait à la boîte à gants sous azote sec, puis on en fait l'étude thermogravimétrique. A une température voisine de 60° on observe une déflagration comme pour les mélanges nitrates amidosulfonates. La perte de poids correspond à 2 moles de $NO_2NH_2(N_2O + H_2O)$. Dans la phase gazeuse on caractérise N_2O et H_2O. L'analyse du résidu montre qu'il ne contient que des traces d'azote. Le dosage de l'acidité, du soufre total ($BaSO_4$) et du sodium montre qu'il faut lui attribuer la formule $(SO_3)_5$, Na_2SO_4 (A) dans le premier cas, $(SO_3)_4$, Na_2SO_4 (B) dans le deuxième avec un bilan pondéral exact à 1 ou 2 % près. Ces composés sont stables thermiquement jusque vers 120° début de décomposition.

Nous pensons qu'il s'agit de composés définis, mais réservons leur identification certaine pour plus tard.

Nous inspirant alors des travaux de Weber ([4]) repris par Baumgarten ([5]) qui mettent en évidence un produit de formule $(SO_3)_6$, Na_2SO_4 nous avons fait réagir SO_3 liquide sur le disulfate sec, ce qui nous a donné après élimination de l'excès de SO_3 sous azote à 60° pendant 4 jours un produit (C) de composition globale $(SO_3)_{5,7}$, Na_2SO_4. (A), (B), (C) sont des substances d'apparence cristalline mais de consistance plus ou moins pâteuse, fumant à l'air humide, très corrosives. Ce dernier caractère nous a empêché juqu'à ce jour d'en obtenir des clichés de diffraction X sûrs.

La propriété qui leur est commune est la réaction avec un excès de $BaCO_3$ qui libère 2 CO_2 pour (A), 1 CO_2 pour (B) et 2,7 CO_2 pour (C). Cette réaction débute en dessous de 70°. Il semble donc qu'on ait

$$(SO_3)_{3+n}, Na_2SO_4 + (n+m)\,BaCO_3 \rightarrow \underset{(II)}{n\,CO_2 + n\,BaSO_4 + (SO_3)_3, Na_2SO_4} + m\,BaCO_3 \quad (m \geqq 3)$$

Le résidu de (II) est stable jusqu'à 120-130°. Toujours en présence d'un excès de $BaCO_3$ on observe ensuite l'élimination de 3 CO_2. La première perte, entre 130 et 270°, est nettement différenciée, les deux dernières entre 270° et 420° puis au-dessus de 420° se recouvrent partiellement. Des décompositions isothermes ont montré qu'à 130° la perte s'arrête après départ de 1 CO_2. La décomposition isotherme à 270° du résidu précédent libère un peu plus que 1 CO_2. L'hydrolyse après la réaction (II) montre, d'après le dosage de CO_2, qu'on a bien 3 SO_3 par Na_2SO_4. Le fait que $BaCO_3$ n'est attaqué par $(SO_3)_3$, Na_2SO_4 qu'au-dessus de 130° montre que le SO_3 est bien combiné, car SO_3 libre réagit dès la température ordinaire sur le carbonate.

Nous pensons devoir considérer $(SO_3)_3$, Na_2SO_4 comme un tétrasulfate et lui attribuer la forme $Na_2S_4O_{13}$. On peut l'atteindre directement à partir de (A), (B) ou (C) par décomposition thermique. En le broyant avec de la silice amorphe (ce qui atténue son pouvoir corrosif) on obtient un cliché de rayons X net et distinct de ceux du disulfate et du trisulfate. Les clichés sont identiques quelle que soit l'origine de la préparation.

La stabilité thermique jusqu'à 130°, l'absence de réaction avec $BaCO_3$ en dessous de 120° et le cliché de rayons X confirmant l'hypothèse du composé défini, nous en avons cherché une preuve de plus dans la réaction avec HCl. En dessous de 120° celle-ci est pratiquement inexistante. La faible augmentation de poids peut être attribuée aux produits d'hydrolyse partielle qui ne peut être évitée de façon absolue en raison de la préparation des échantillons (6-8 mg HCl fixés pour des quantités de l'ordre de 1,4 g de $Na_2S_4O_{13}$). Par contre, dès 130°, une attaque par un courant de HCl pendant 3 h forme environ 0,2 g de HSO_3Cl, nettement caractérisé. Un passage à $Na_2S_3O_{10}$ s'accompagnerait de la formation d'environo, 5 g HSO_3Cl. Donc, après 3 h de passage de HCl à 130°, la réaction de décomposition du tétrasulfate n'est pas totale. Or HCl réagit quantitativement dès la température ordinaire sur SO_3.

Signalons enfin que des essais sont en cours pour atteindre (A), (B) et le tétrasulfate par des réactions en mettant jeu $NaSO_3Cl$ et NaCl.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) J. HEUBEL et C. CANIS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 708.
(2) ZASLAVSKII, KLIMOVA et GUS'KOVA, *Zhur. Obs. Khim.*, 22, 1952, p. 752-758.
(3) ERIKS, *Thèse*, Amsterdam, 1952.
(4) WEBER, *Ber.*, 17, 1884, p. 2498.
(5) BAUMGARTEN et THILO, *Ber.*, 71 B, 1938, p. 2596-2603.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
103, *rue B.-Delespaul, Lille, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Stabilité et isolement de quelques chélates mixtes du cuivre.* Note (*) de MM. **René-Paul Martin** et **René A. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

Étudiant les systèmes que forme l'ion Cu^{2+} avec deux agents chélatants (dont un aminoacide ou l'acide sulfosalicyclique) les auteurs ont déterminé les constantes de dissociation des chélates simples et mixtes en solution ainsi que les caractéristiques essentielles de ces mixtes qu'ils ont isolés à l'état solide.

Deux de nos précédents Mémoires [1] avaient introduit une étude des chélates mixtes du cuivre en montrant sur l'exemple du système cuivre-, acide glycolique-glycine, comment la formule et la constante de dissociation du complexe mixte pouvaient être déterminées grâce à la méthode de la surface potentiométrique. Nous avons pu depuis [2] résoudre des problèmes analogues de façon beaucoup plus expéditive en limitant à un minimum l'expérimentation fastidieuse qu'exige la seule méthode de Lefebvre grâce à l'utilisation plus large du calcul à partir des courbes potentiométriques [3]. La présente Note résume les résultats que nous avons ainsi obtenus pour les chélates mixtes du cuivre avec deux agents chélatants A et B choisis parmi les suivants : glycine, D.L.-α-alanine, $L^{(-)}$-tyrosine et acide sulfo-5-salicylique.

Nos déterminations effectuées dans les conditions précédemment exposées [2], c'est-à-dire à 25°C et à force ionique constante ($NaClO_4$ M) ont abouti aux conclusions suivantes :

a. Dans cinq des systèmes étudiés un chélate mixte se forme; le système cuivre-tyrosine-acide sulfosalicylique fait exception.

b. Les résultats des calculs sont confirmés par des déterminations expérimentales directes : mesure de la concentration en Cu^{2+} libre au moyen de l'électrode réversible (Hg^0Cu/Cu^{2+} et détermination de la variation du nombre de particules au cours de la formation des chélates.

c. La formule démontrée, CuAB, montre que la tétracoordinence du cuivre est conservée dans tous ces chélates mixtes.

d. Lorsque deux aminoacides différents chélatent le cuivre, les zones de stabilité des chélates simples et du mixte sont les mêmes. Dans le cas de l'acide sulfo-5-salicylique et d'un acide aminé, le chélate mixte se forme dans la zone de pH 7-8 intermédiaire entre celles des chélates simples.

e. La formation du chélate mixte est maximale pour le rapport

$$Cu_T : A_T : B_T = 1:2:2$$

si A et B sont deux aminoacides et

$$Cu_T : A_T : B_T = 1:1:3$$

si A et B sont respectivement un acide aminé et l'acide sulfo-5-salicylique. (Cu_T, A_T, B_T désignant les concentrations totales en ces espèces).

f. La comparaison des valeurs des constantes de dissociation des chélates mixtes CuAB et des chélates simples CuA_2 et CuB_2 (tableau I) montre un renforcement de la stabilité lorsque la chélation est asymétrique, tout au moins dans les conditions où nous avons opéré.

TABLEAU I.

($NaClO_4M$, 25°C.)

Systèmes.	$pK_{0,2}$ (*).	$pK_{1,1}$ (*).
Cuivre-glycine	15,20	–
» -D. L.-α-alanine	15,16	–
» -L$^{(-)}$-tyrosine	14,92	–
» -acide sulfo-5-salicylique	15,86	–
» -glycine-D. L.-α-alanine	–	15,60
» » -L$^{(-)}$-tyrosine	–	15,55
» -D. L.-α-alanine-L$^{(-)}$-tyrosine	–	15,84
» -acide sulfo-5-salicylique-glycine	–	16,04
» » » » -D. L.-α-alanine	–	16,28
» » » « -L$^{(-)}$-tyrosine	–	–

(*) $$K_i = \frac{[Cu^{2+}].[A^-]^i.[B^-]^j}{[CuA_iB_j]}, \quad \text{avec} \begin{cases} i = 0 \\ j = 2 \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} i = 1, \\ j = 1. \end{cases}$$

Nous avons, par ailleurs, procédé à l'isolement de ces chélates mixtes en opérant de la façon suivante :

— *Cuivre-glycine-D. L.-α-alanine.* — Le mélange équimoléculaire, en solution aqueuse, d'alaninate et de glycinate de cuivre est précipité par addition d'alcool. Après lavage à l'alcool, les cristaux bleus obtenus sont séchés sur courant d'air sec pendant 24 h.

— *Cuivre-glycine-L$^{(-)}$-tyrosine.* — Un mélange 3 : 1 de glycinate et tyrosinate est dissous dans une solution aqueuse à 30 % de diméthylsulfoxyde. A froid, on obtient des cristaux bleus très fins précipitant lentement. Après un soigneux lavage à l'alcool ils sont séchés sur courant d'air sec.

— *Cuivre-D. L-α-alanine-L$^{(-)}$-tyrosine.* — En opérant comme dans le cas précédent, nous avons obtenu des cristaux fins bleu sombre.

— *Cuivre-acide sulfo-5-salicylique-glycine.* — Le mélange équimoléculaire de glycinate et de sulfosalicylate de cuivre dissous dans l'eau donne par évaporation lente un produit bleu clair bien cristallisé. Il est séché 24 h sous courant d'air sec.

— *Cuivre-acide sulfo-5-salicylique-D. L.-α-alanine.* — L'application du mode de préparation précédent, n'a permis d'obtenir qu'un mélange du chélate mixte et des simples.

Le tableau II rassemble les conclusions de l'analyse thermogravimétrique à laquelle ont été soumis ces chélates mixtes cristallisés. L'allure des courbes obtenues, nettement différente de celle du mélange des chélates simples, apporte la preuve de l'individualité de ces mixtes; celle-ci a, en outre, été confirmée par l'analyse radiocristallographique.

TABLEAU II.

Thermogravimétrie à la pression atmosphérique.
(Programme : 150° C/h.)

Chélates.	T_1 (°C).	T_2 (°C).	T_3 (°C).	% H_2O exp.	% H_2O théor.	% Cu exp.	% Cu théor.
$Cugly_2$, H_2O	130	210	–	7,75	7,85	27,75	27,66
$CuAl_2$, H_2O	125	215	–	6,85	7,00	25,2	24,65
$CuTy_2$	–	225	420	–	–	15,4	14,99
$CuASS_2$, 10 H_2O (*)	55	298	–	23,2	23,47	8,35	8,27
CuglyAl, H_2O	135	180	–	7,65	7,40	26,45	26,07
CuglyTy, H_2O	95	210	320	5,9	5,37	19,3	18,92
CuAlTy, H_2O	110	215	340	4,8	5,15	18,45	18,16
CuASSgly, 4 H_2O (*)	60	245	–	15,15	15,28	12,9	13,46

T_1, température de début de déshydratation.
T_2, température de début de décomposition.
T_3, température de début de la deuxième phase de décomposition.
(*) Thermogravimétrie opérée sous atmosphère d'oxygène.
Hgly désigne la glycine H—CH (NH_2)—COOH; HAl, la D. L.-α-alanine CH_3—CH (NH_2)—COOH; HTy, la L(–)-tyrosine OH—C_6H_4—CH_2—CH (NH_2) COOH; HASS, le sel disodique de l'acide sulfo-5-salicylique, NaO_3S—C_6H_4(COONa)—OH.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) R. P. MARTIN et R. A. PÂRIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 570 et 1600.
(2) R. P. MARTIN et R. A. PÂRIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1963 (sous presse).
(3) R. NÄSÄNEN, P. MERILAINEN, S. LUKKARI, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 2384-2388.

(*Laboratoire de Chimie minérale et analytique
de la Faculté des Sciences,
1, rue Raulin, Lyon, 7e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation de quelques aldéhydes et cétones sur les diesters et dinitriles succiniques mono et α, α-disubstitués.* Note (*) de MM. **Joël Le Ludec** et **Robert Carrié**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation des cétones sur les diesters succiniques α, α-disubstitués en présence de divers agents et notamment du tertiobutylate de potassium a été tentée sans succès. Par contre il a été possible d'effectuer des condensations de Stobbe avec les succinonitriles α, α-disubstitués. L'étude de la réactivité comparée de quelques cétones et du benzaldéhyde vis-à-vis des diesters succiniques α, α-disubstitués est abordée.

Dans le cadre de recherches sur les propriétés physicochimiques des acides succiniques substitués, nous avons été conduits à préparer les acides alcoylidènes ou arylidènes succiniques de formule générale (I) :

$$(R^1)(R^2)C{=}C(CO_2H).C(R^3)(R^4).CO_2H \quad \text{(I)}$$

R^1, R^2, R^3 ou R^4 pouvant désigner soit un radical aliphatique ou aromatique, soit l'hydrogène.

La condensation de Stobbe peut permettre la synthèse de ces composés à partir des cétones $(R^1)(R^2)C{=}O$ et des succinates de méthyle ou des succinonitriles de formules (II) et (III) :

$$(R^3)(R^4)C(CO_2CH_3).CH_2.CO_2CH_3 \quad \text{(II)} \qquad (R^3)(R^4)C(CN).CH_2.CN \quad \text{(III)}$$

1° *a*. En présence de tertiobutylate de potassium, le diester (II) non substitué ($R^3 = R^4 = H$) se condense avec de bons rendements sur les cétones et les aldéhydes [(1), (2)]. L'ester acide (IV) ($R^3 = R^4 = H$) est ainsi obtenu

$$(R^1)(R^2)C{=}C(CO_2CH_3).C(R^3)(R^4)CO_2H. \quad \text{(IV)}$$

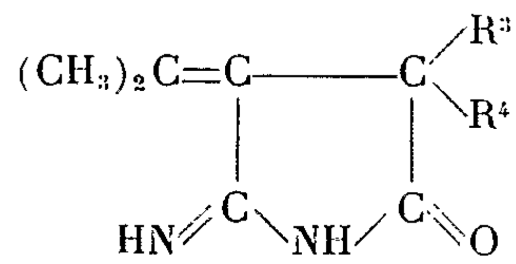
La saponification de ce composé conduit au diacide (I).

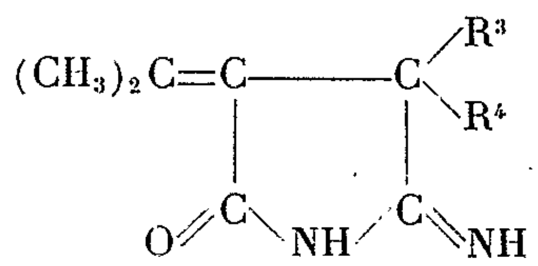
Quelques réactions de Stobbe réalisées avec des diesters monosubstitués ($R^4 = H$) sont également signalées [(1), (2)].

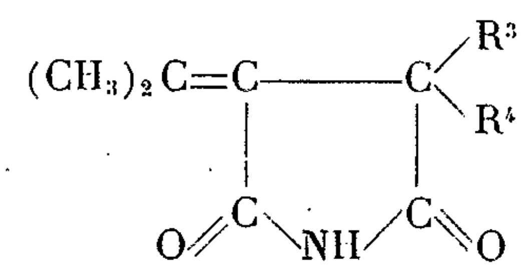
b. Malgré les prévisions de la littérature [(1), (2)] il n'a pas été possible de condenser les cétones sur les diesters disubstitués (II). Lors de ces essais, nous avons utilisé divers agents de condensation, CH_3OK, C_2H_5OK, $(CH_3)_3COK$, NH_2Na; les cétones suivantes : acétone, benzophénone, cyclohexanone; et les diesters pour lesquels $R^3{=}R^4{=}CH_3$ (3), $R^3{=}R^4{=}C_6H_5$ (4) et $R^3 = CH_3$, $R^4 = C_6H_5$ (5).

2° Fanta et Smith (6) ont étudié la condensation du succinonitrile (III) non substitué ($R^3 = R^4 = H$) sur la cyclohexanone en présence de NH_2Na. Mais, à notre connaissance, la réactivité des succinonitriles substitués vis-à-vis des cétones n'a fait l'objet d'aucun travail.

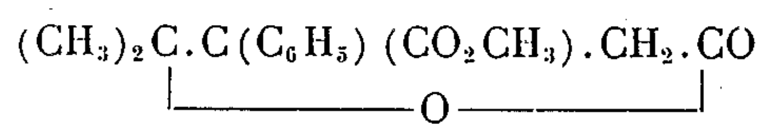
a. En présence de tertiobutylate de potassium, la condensation de l'acétone sur les succinonitriles (III) avec $R^3=R^4=H$; $R^3=R^4=C_6H_5$; $R^3 = C_6H_5$, $R^4 = H$ et CH_3 [7] a été réalisée avec de bons rendements (supérieurs à 80 %) et conduit à un composé (A) auquel nous avons attribué la structure d'une imino-2 pyrrolidone-5 (IV *a*) ou (IV *b*). La saponification au moyen d'une solution de soude 2 N permet d'obtenir l'imide (V), stade ultime de l'hydrolyse, sauf lorsque $R^3 = R^4 = H$:


(IV*a*)


(IV*b*)


(V)

L'ouverture de l'imide (V) par le mélange CH_3CO_2H et HBr donne le diacide (I) avec $R^1 = R^2 = CH_3$. Le diacide (I) pour lequel $R^3=C_6H_5$, $R^4 = H$ est ainsi obtenu alors que la condensation de l'acétone sur le phénylsuccinate de méthyle (II) ($R^3 = C_6H_5$, $R^4 = H$) conduit à la lactone (VI) :


(VI)

Les points de fusion des composés obtenus figurent au tableau I :

TABLEAU II.

R^3.....	H.	C_6H_5.	C_6H_5.	C_6H_5.
R^4.....	H.	H.	C_6H_5.	CH_3.
(IV*a*) ou (IV*b*)............	250°	273-274°	246-248°	200-202°
(V)......................	167-168°	224°	206°	182-183°
(I)......................	187-188°	200°	268-269°	265-266°

b. Le caractère amphotère des composés (A) et l'examen de leurs spectres infrarouges (en suspension dans le nujol entre 2 300 et 1 500 cm^{-1}) s'interprètent en admettant la structure (IV *a*) ou (IV *b*). La même structure a été proposée récemment par A. Foucaud [8], pour les produits d'hydrolyse des dinitriles succiniques (III).

La position, en cm^{-1}, des bandes d'absorption des composés (A) et des imides (V) figurent au tableau II.

TABLEAU I.

	R^3.....	H.	C_6H_5.	C_6H_5.	C_6H_5.
	R^4.....	H.	H.	C_6H_5.	CH_3.
(A)	(*a*).............	1693	1683	1699	1705
	(*b*).............	1660	1653	1655 et 1646	1655 et 1641
	(*c*).............	1520	1516	1517	1510
(V)	(*d*).............	1756	1759	1749	1752
	(*e*).............	1704	1703	1705	1705 et 1693
	(*f*).............	1639	1651	1639	1639

On remarque l'absence d'absorption attribuable à un groupement nitrile. Le carbonyle semble responsable de l'absorption (*a*), les bandes (*b*) et (*c*) sont attribuées au groupement $\rangle N-\overset{|}{C}=NH$ [(8), (9)]. L'absorption due à la liaison éthylénique [suite (*f*) pour les imides] peut entraîner l'élargissement ou le dédoublement de la bande (*b*).

Les composés (V) comme les succinimides α, α-disubstitués (10) présentent deux bandes d'absorption (*d*) et (*e*) dans la région 1 800-1 690 cm^{-1}.

3° En présence de tertiobutylate, l'aldéhyde benzoïque se condense normalement avec les succinates de méthyle α, α-disubstitués (II) que nous avons essayés. Les esters acides (IV) attendus sont ainsi obtenus :

$$R^3 = R^4 = CH_3 \quad (F\ 147^\circ), \qquad R^3 = C_6H_5, \quad R^4 = CH_3 \quad (F\ 135^\circ).$$

De l'étude précédente, les conclusions suivantes peuvent être dégagées.

1° Dans les conditions opératoires utilisées, et notamment en présence de tertiobutylate de potassium les cétones ne se condensent pas sur les succinates de méthyle α, α-disubstitués. Par contre l'aldéhyde benzoïque semble réagir normalement.

2° L'acétone se condense sur les succinonitriles mono et α, α-disubstitués. La réaction conduit à une imino-2 pyrrolidone-5 substituée qui par hydrolyse acide donne l'acide alcoylidène succinique correspondant. L'étude de la réactivité d'autres aldéhydes et cétones actuellement poursuivie doit permettre de fixer la limite des possibilités de la synthèse de Stobbe.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) D. BILLET, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 297.
(2) W. S. JOHNSON et G. H. DAUB, *Organic Reactions*. J. Wiley and Sons, Inc. New-York VI, 1951, p. 1.
(3) C. K. WARREN, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3972.
(4) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 583.
(5) A. FOUCAUD et P. LE GUELLEC, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3063.
(6) P. E. FANTA et S. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2916.
(7) R. CARRIE, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1962 et références citées.
(8) A. FOUCAUD, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2120.
(9) M. E. BAGULEY et J. A. ELDVIDGE, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 709.
(10) A. FOUCAUD, Travaux non publiés.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude analytique et cinétique de la pyrolyse du chloroforme vers 480°C.* Note (*) de Mlles **Monique Vacherot** et **Nicole Parant**, présentée par M. Georges Champetier.

Bien que la décomposition thermique du chloroforme ait déjà été examinée par plusieurs auteurs [*cf.* en particulier (1), (2), (3)], nous avons entrepris une nouvelle étude de cette pyrolyse, en utilisant notamment la technique moderne de la *chromatographie gazeuse* pour suivre l'apparition des produits de la réaction.

Nous avons étudié cette décomposition par la méthode statique et, le plus souvent, à 477°C, dans un récipient « vide » en *silice* (rapport surface/volume = 0,7 cm^{-1}), à une pression initiale P_0 de chloroforme de 55 mm de mercure. Un manomètre à mercure nous a permis de mesurer l'augmentation de pression ΔP en fonction du temps, au cours d'une expérience.

Nos résultats expérimentaux peuvent être résumés comme suit.

1. Du point de vue analytique, la pyrolyse du chloroforme produit le mélange fort complexe suivant :

a. acide chlorhydrique (dosé par NaOH);

b. hexachloroéthane, dichlorométhane, pentachloroéthane, tétrachloroéthylène, tétrachlorure de carbone, hexachlorobutadiène, traces de trichloroéthylène et de tétrachloroéthane (sym.); tous ces corps ont été identifiés et dosés par chromatographie gazeuse (colonne de 2 m de célite imprégnée d'huile de silicone DC 200, chauffée à 119 ou à 164°C; détecteur à thermistances);

c. hexachlorobenzène, identifié par spectrophotométrie infrarouge et dosé par différence en faisant les bilans en C, Cl et H des produits formés.

Les courbes des figures 1 et 2 représentent les variations des pressions partielles des principaux produits et de l'augmentation ΔP de la pression totale en fonction du temps (4). En fin de réaction, le rapport $\Delta P/P_0$ est voisin de 0,45, en accord avec des observations antérieures (1).

Notons, qu'en fin de réaction, il apparaît aussi des traces de chlore et qu'après plusieurs expériences, on aperçoit un léger dépôt noirâtre sur les parois du réacteur.

On constate qu'à des avancements moyens, l'hexachloroéthane est, après HCl, le produit le plus abondant, tandis qu'en fin de réaction, les produits principaux sont, par ordre d'importance décroissante (après HCl) : tétrachlorure de carbone, tétrachloroéthylène, hexachlorobenzène (C_6Cl_6), hexachlorobutadiène (C_4Cl_6). L'apparition de C_4Cl_6 ne semble pas avoir été signalée jusqu'ici et la formation de C_6Cl_6 dans la pyrolyse du chloroforme n'a été mise en évidence que récemment (3).

2. Au cours d'une expérience, la vitesse $d(\Delta P)/dt$ passe par un maximum V_M (*fig.* 1). Entre 450 et 520°C et à des pressions initiales P_0 de chloroforme comprises entre 20 et 90 mm de mercure, la vitesse maximale peut être représentée par la relation empirique

$$V_M = A\,(CHCl_3)_0\,e^{-\frac{57.000}{RT}}.$$

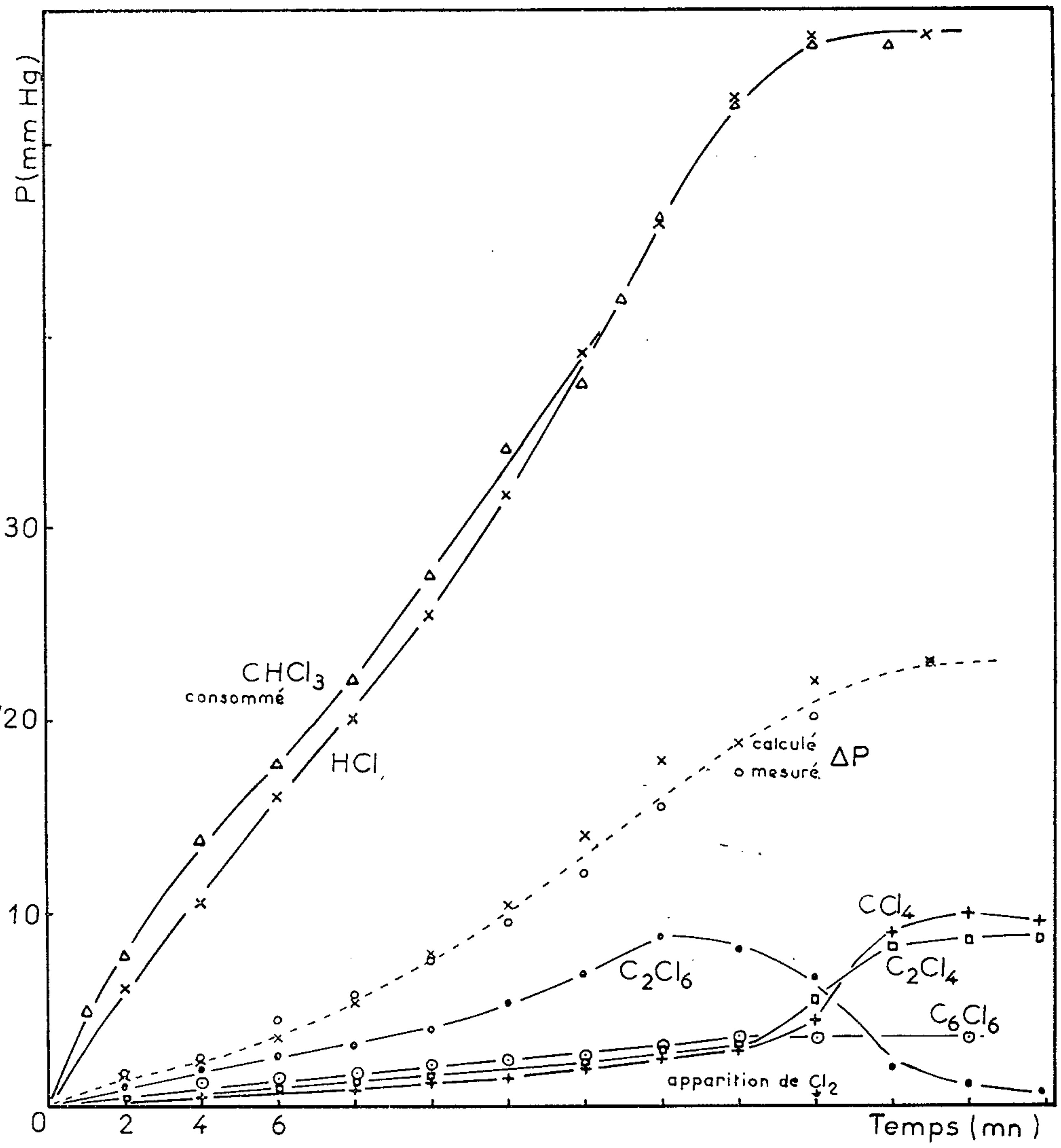


Fig. 1.

L'énergie d'activation trouvée ici (57 kcal/mole) est bien supérieure aux valeurs déterminées précédemment [37 (1), 47 (2) kcal/mole].

Nous avons recherché si des produits de la réaction ont une influence cinétique sur celle-ci. Pour cela, nous avons ajouté au chloroforme (P_0 = 55 mm de mercure), en début d'expérience, une quantité de produit de l'ordre de grandeur de celle qui apparaît au cours d'une pyrolyse normale.

En accord avec les observations de Semeluk et Bernstein ([1]), l'acide chlorhydrique exerce une influence inhibitrice, tandis que le tétrachloro-éthylène a un effet accélérateur sur la décomposition du chloroforme.

Par contre, le tétrachlorure de carbone, le dichlorométhane et le pentachloroéthane n'ont pas d'effet sur la vitesse de réaction; il en est de même pour l'hexachloroéthane, du moins à une pression partielle au plus égale à sa tension de vapeur à la température ordinaire ($\sim$1 mm de mercure). Le propylène (de l'ordre de 2 %) non plus, n'a pas d'effet.

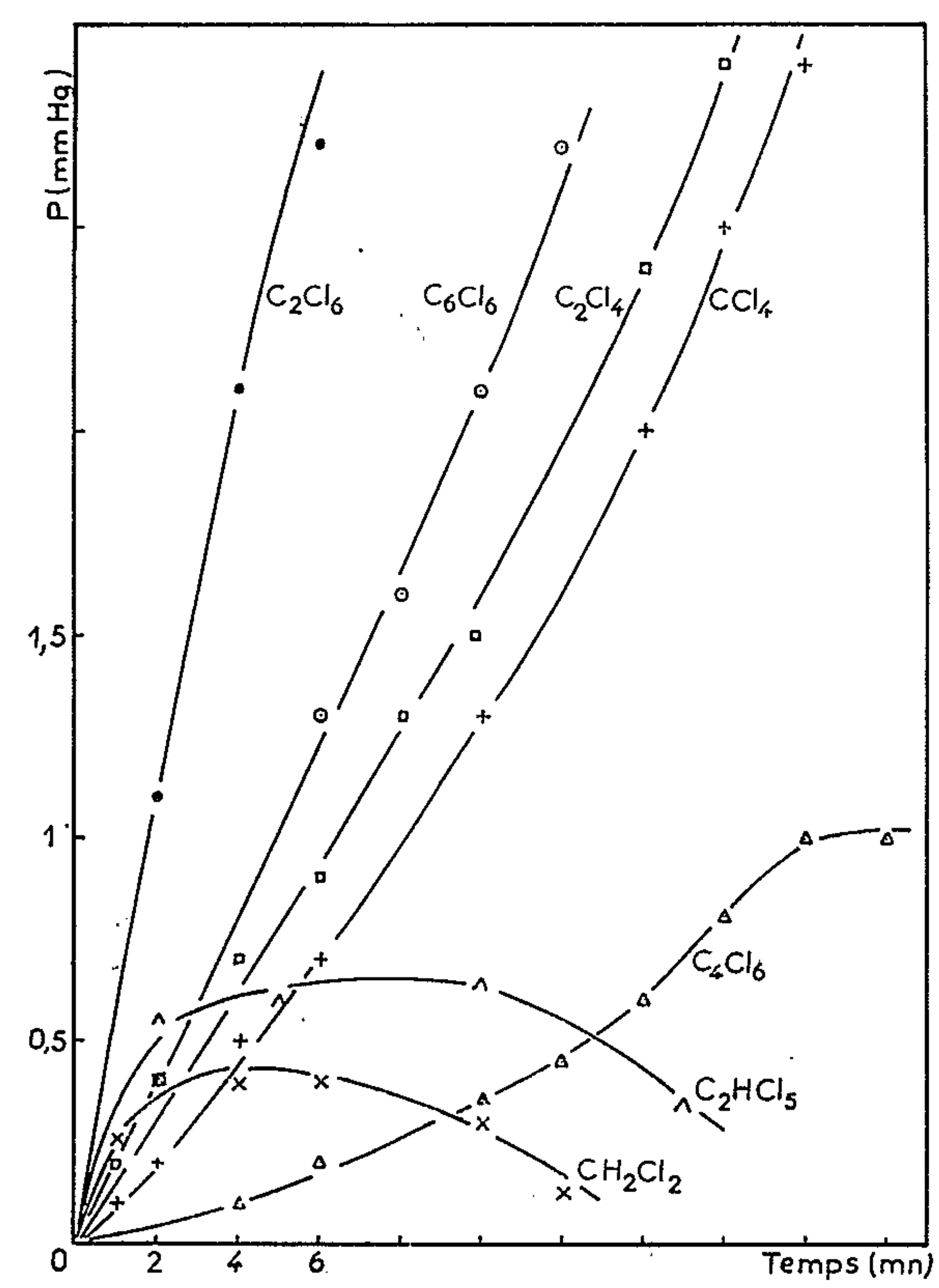


Fig. 2.

En accord avec des observations antérieures [([1]), ([2])], l'augmentation du rapport surface/volume du réacteur (de 0,7 à 6,5 cm^{-1}) n'a pas d'influence sur la vitesse de pyrolyse du chloroforme. Enfin, cette vitesse demeure pratiquement la même quand les parois du réacteur sont recouvertes d'un dépôt de carbone (obtenu par décomposition complète de CH_2Cl_2) ou lorsqu'on ajoute un gaz inerte tel que l'azote.

En conclusion, les résultats expérimentaux relatés ci-dessus montrent que la pyrolyse du chloroforme, vers 480°C, dans un récipient en silice, est une réaction homogène, mais fort *complexe*, qui ne peut pas être repré-

sentée, même pour l'essentiel, par l'équation stœchiométrique simple : $CHCl_3 = HCl + 1/2\ C_2Cl_4$. Parmi les nombreux produits formés, certains ont une influence cinétique — inhibitrice (HCl) ou accélératrice C_2Cl_4) — sur la réaction.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) G. P. SEMELUK et R. B. BERNSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3793; 79, 1957, p. 46.

(2) A. E. SHILOV et R. D. SABIROVA, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 114, 1957, p. 1058.

(3) G. LE MOAN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2602.

(4) Sur la figure 1 sont portées les valeurs de ΔP mesurées directement et les valeurs calculées à partir des quantités de produits dosés.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, Nancy.)

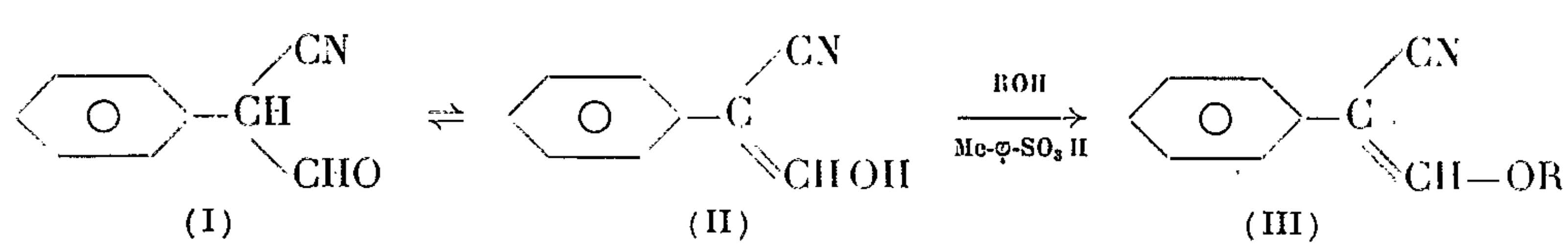
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'alcoxy-3 phényl-2 propylamines.* Note (*) de MM. **Maurice Lamant** et **Michel Cariou**, présentée par M. Marcel Delépine.

En présence d'acide paratoluène sulfonique, les alcools réagissent sur l'α-formyl α-phénylacétonitrile. On isole, avec de bons rendements, des alcoxy-3 phényl-2 propènenitriles qui, hydrogénés sous pression et en présence de nickel de Raney, conduisent aux alcoxy-3 phényl-2 propylamines correspondantes. Dans les produits secondaires de l'hydrogénation, on identifie des dérivés d'hydrogénolyse et des amines secondaires.

La β-phényléthylamine φ-CH_2-CH_2-NH_2 est un élément structural important des composés à activité sympathomimétique (amphétamine, pervitine, éphédrine, etc.). La position, en β du noyau benzénique, de la fonction azotée semble jouer un rôle primordial dans cette activité pharmacodynamique.

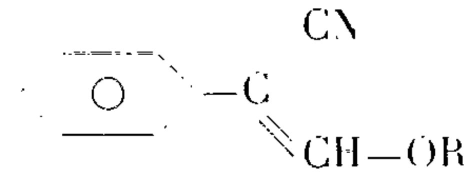
Les études entreprises sur les composés de ce genre, montrent que l'activité sympathomimétique est liée à la nature des radicaux substitués sur l'azote, à la ramification de la chaîne carbonée, à l'existence et à la position dans la chaîne aliphatique de fonctions alcools et éther-oxydes, et à la présence de fonctions phénols sur le noyau aromatique.

Disposant d'importantes quantités d'α-formyl α-phénylacétonitrile [(I), (II)] préparé selon la technique de Lamant et Le Moine ([1]), nous avons effectué son *o*-alcoylation en suivant la méthode décrite par Lamant à propos de la formation des dérivés *o*-alcoylés de la cyano-2 cyclopentanone ([2]). Les alcoxy-3 phényl-2 propènenitriles (III) pourront ensuite être hydrogénés catalytiquement.



a. Préparation des alcoxy-3 phényl-2 propènenitriles. — L'α-formyl α-phénylacétonitrile et l'alcool en excès sont dissous dans le benzène ou le toluène. Le mélange est chauffé à reflux en présence d'acide paratoluène-sulfonique. Un séparateur élimine l'eau formée. Lorsque, au bout d'un temps qui décroît quand la masse moléculaire de l'alcool augmente (de 35 à 4 h), la quantité d'eau recueillie est voisine de la quantité théorique, on lave à la soude et à l'eau le contenu du ballon, puis on distille la couche organique. Les rendements varient de 60 à 90 %.

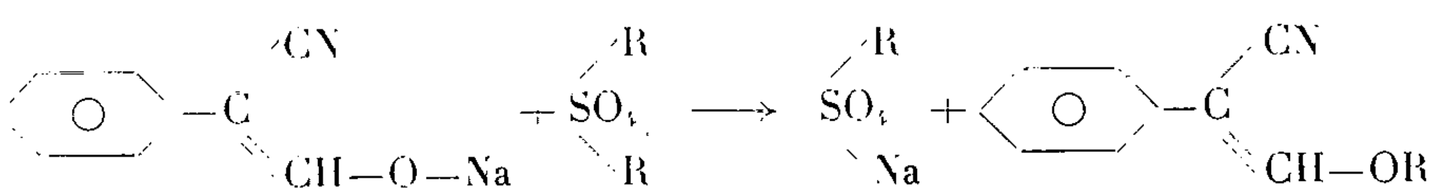
Les alcoxy-3 phényl-2 propènenitriles ([3]), exception faite pour le premier terme ($R = CH_3$), sont des liquides, et leur réfraction moléculaire présente une exaltation exceptionnelle (Δ RM $\simeq$ 3,5).



(III)

Formules brutes.	R.	É (°C/mmHg).	Rdt (%).	d_4^{18}.	n_D^{18}.	R. M. calculée.	R. M. trouvée.
$C_{10}H_9NO$.	CH_3	180/14 ; F 68°	62,5	–	–	–	–
$C_{11}H_{11}NO$.	C_2H_5	168/11	68	1,054	1,5610	50,31	53,13
$C_{12}H_{13}NO$.	n-C_3H_7	176/13	76	1,023	1,5528	54,93	58,44
$C_{12}H_{13}NO$.	Iso-C_3H_7	176/13	90	1,016	1,5526	54,93	58,87
$C_{13}H_{15}NO$.	n-C_4H_9	190/11	83	1,014	1,5462	59,55	62,81
$C_{13}H_{15}NO$.	Sec-C_4H_9	182/12	73	1,012	1,5482	59,55	63,09
$C_{13}H_{15}NO$.	Iso-C_4H_9	185/13	79	1,001	1,5418	59,55	63,16
$C_{15}H_{19}NO$.	$-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	185/10	68	0,982	1,5366	68,80	72,75

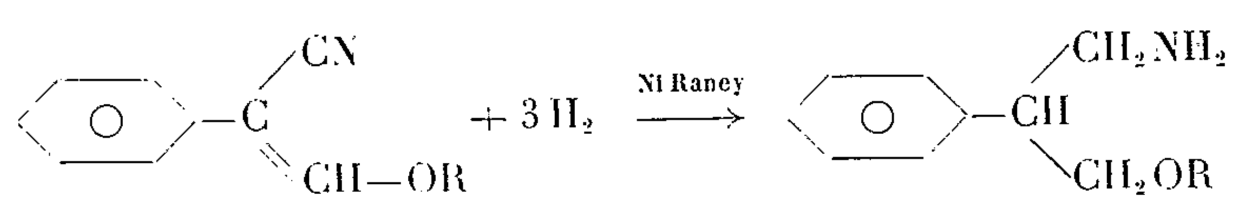
L'alcool tertiobutylique se déshydratant en isobutylène à la température de la réaction, n'a donné aucun résultat. Nous avons de plus préparé les composés (III) pour lesquels $R = CH_3$ et $R = C_2H_5$, par action des sulfates neutres d'alkyle sur le dérivé sodé de l'α-formyl α-phénylacétonitrile, composé qui se forme normalement dans la condensation de Claisen entre le cyanure de benzyle et le formiate d'éthyle ([1]), mais dans ce cas, les rendements sont très inférieurs à ceux trouvés dans la condensation avec les alcools eux-mêmes.



(III)

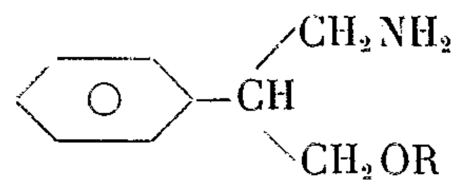
($R = CH_3$; Rdt 60 %) ($R = C_2H_5$; Rdt 40 %)

b. Hydrogénation catalytique des alcoxy-3 phényl-2 propènenitriles. — L'hydrogénation des alcoxy-3 phényl-2 propènenitriles est effectuée sous pression de 100 kg/cm², à 100°, en présence de nickel de Raney et en solution alcoolique :



(IV)

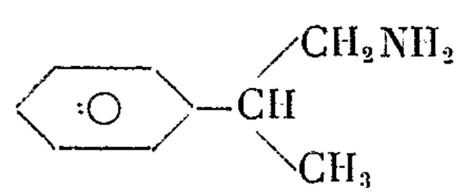
Les alcoxy-3 phényl-2 propylamines (IV), exception faite pour les deux premiers termes, s'obtiennent avec des rendements légèrement supérieurs à 50 %.



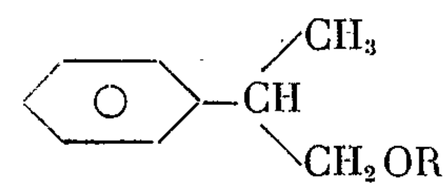
(IV)

Formules brutes.	R.	É (°C/mmHg).	Rdt (%).	d_4^{18}.	n_D^{18}.	R. M. calculée.	R. M. trouvée.
$C_{10}H_{15}NO$.	CH_3	125/10	26,5	1,017	1,5222	49,84	49,48
$C_{11}H_{17}NO$.	C_2H_5	132/13	40,5	0,990	1,5104	54,46	54,07
$C_{12}H_{19}NO$.	n-C_3H_7	148/17	52	0,975	1,5058	59,08	58,79
$C_{12}H_{19}NO$.	Iso-C_3H_7	126/10	58	0,967	1,5040	59,08	59,08
$C_{13}H_{21}NO$.	n-C_4H_9	146/10	54	0,966	1,5049	63,70	63,52
$C_{13}H_{21}NO$.	Sec-C_4H_9	142/12	59	0,961	1,5007	63,70	63,41
$C_{13}H_{21}NO$.	Iso-C_4H_9	145/13	50	0,957	1,4998	63,70	63,60
$C_{15}H_{23}NO$.	$-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	150/10	61	0,938	1,4944	72,93	72,95

A côté des produits d'hydrogénation normalement attendus, on constate la présence de composés d'hydrogénolyse du type (V) et (VI) :



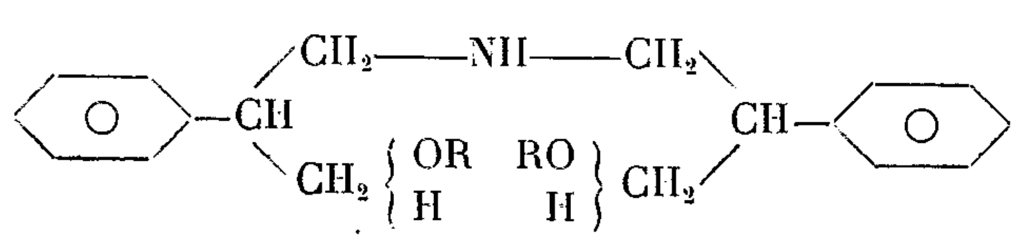
(V)



(VI)

La β-phénylpropylamine (V) se forme avec des rendements de 20 à 25 % et les phényl-2 alcoxy-1 propanes (VI) avec des rendements inférieurs à 5 %.

De plus, dans les résidus (15 à 20 % du rendement total) inséparables par distillation, nous avons mis en évidence la présence d'amines secondaires du type



Ces amines seraient le résultat de l'action simultanée des composés (IV) et (V) les uns sur les autres.

La masse moléculaire des amines (IV) et (V) a été déterminée par dosage acidimétrique en présence de rouge de méthyle.

Ces réactions d'hydrogénolyse ont été confirmées en effectuant l'hydrogénation de l'α-formyl α-phénylacétonitrile (I) et de son dérivé sodé. Dans ce cas, on n'observe pas la formation de la phényl-2 propanolamine attendue, mais une hydrogénolyse totale qui donne la β-phénylpropylamine (V) et la di-(phényl-2 propyl)amine.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) M. LAMANT et M. LE MOINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1144.

(2) M. LAMANT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3714.

(3) Certains de ces dérivés ont été préparés par B. H. Chase et J. Walker (4) mais ces auteurs n'indiquent que l'indice de réfraction de leurs produits.

(4) B. H. CHASE et J. WALKER, *J. Chem. Soc.*, 707, 1953, p. 3518-3525.

(Laboratoire de Chimie organique II, Faculté libre des Sciences, Angers.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude sur la réaction des alcoxy-1 alcène-1 ynes-3 avec l'acide bromhydrique.* Note (*) de M. **René R. Durand**, Mme **Jacqueline Pansard** et M. **Léon Piaux**, présentée par M. Georges Champetier.

Les alcoxy-1 alcène-1 ynes-3 fixent en milieu anhydre (tétrachlorure de carbone) une molécule d'acide bromhydrique pour donner des alcoxy-1 diènes-1.3 monobromés avec un rendement de 50 %. L'étude des spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire en particulier, montrent qu'on obtient dans chaque cas plusieurs isomères dont deux prédominent nettement.

Les travaux qui traitent de l'addition de divers réactifs sur les alcène-1 ynes-3 sont presque tous récents, à l'exception d'une étude de Carothers [1].

L'addition des halogènes ou des hydracides a été plus particulièrement étudiée.

Suivant les alcène-1 ynes-3 offerts et les conditions opératoires, l'acide bromhydrique s'additionne, soit surtout en 1-4 [1], soit uniquement en 3-4 de même que HCl (Rdt 25 %) [2a]. On peut obtenir également un mélange comportant des dibromures ou des alléniques (addition 1-4) [2b]. D'après Traynard, l'addition se produit surtout en 1-4 si l'alcène-1 yne-3 possède un groupement $—CR'=CH_2$ et en 3-4 si l'alcène-1 yne-3 possède un groupement $—CR'=CHR$ [3]. Une étude théorique de Cocordano [4] est en accord avec ces résultats.

Les alcène-1 yne-3 ones-5 ou les alcène-3 yne-1 ones-5 [2c] et le pentène-4 yne-2 al [2d] fixent uniquement HBr sur la triple liaison (Rdt 10 à 27 %).

Le brome se fixe presque uniquement en 1-4 sur les alcène-1 ynes-3 (Rdt 60 à 80 %) [2a,e] ou sur les triméthyl silyl-3 alcène-1 yne-3, avec transposition en 3-4 par chauffage (Rdt 40 à 50 %) [2f]; l'addition s'effectue sur la double liaison non conjuguée ou la plus substituée avec les alcadiène-1.6 yne-3 (Rdt 80 %) [2g].

D'autre part, A. A. Petrov et divers collaborateurs ont montré comment les alcène-1 ynes-3, les trialkyls silyl-alcène-1 ynes-3, les alcène-1 yne-3 ols et les alcadiénynes additionnent en 1-4 ou en 1-2 les alkyls-lithium, les radicaux triphénylméthyle et les hypobromites d'alkyl [2h].

Par contre, la réactivité des alcoxy-1 alcène-1 ynes-3 ne semble pas avoir été étudiée, sauf en ce qui concerne, d'une part l'addition dans des conditions strictes de l'alcool méthylique [5] ou éthylique [6] sur la double liaison pour obtenir les acétals β-acétyléniques, et d'autre part l'addition de thiols sur la triple liaison de divers alcoxy-1 butène-1 ynes-3 [7a].

Nous nous sommes proposé d'étudier sur une série de méthoxy-1 alcène-1 ynes-3 récemment préparés [8], le mode et l'orientation de l'addition de l'acide bromhydrique. Le présent travail donne les résultats préliminaires de cette étude.

Il était important de ne mettre en œuvre que des produits parfaitement définis au point de vue de l'isomérie. On a donc vérifié par chromatographie en phase gazeuse et spectrographie R. M. N. ([9]) que les méthoxy-1 alcène-1 ynes-3 utilisés correspondaient à la forme *cis* (pureté : 95 à 100 % suivant les cas).

L'acide bromhydrique est utilisé en solution dans le tétrachlorure de carbone anhydre. La réaction effectuée en milieu aqueux donne dans les divers cas, mais plus particulièrement pour les premiers termes, un rendement bien inférieur en produits ayant les mêmes caractéristiques que ceux décrits ci-dessous. On obtient, en outre, un mélange d'autres produits dont l'étude est en cours.

A une solution saturée refroidie (0°C pour les quatre premiers termes) ou à température ambiante (pour les termes supérieurs) de 0,1 mole d'acide bromhydrique dans le tétrachlorure de carbone anhydre (environ 400 ml) on ajoute rapidement en agitant 0,1 mole de méthoxy-1 alcène-1 yne-3, on note une élévation de température d'une dizaine de degrés centigrades. Pour les premiers termes la réaction est alors complète. Pour les termes supérieurs, il faut encore chauffer une quinzaine de minutes au bain-marie à 50°C. On chasse le solvant sous vide partiel. On distille le résidu sous 1 mm environ. On obtient de 0,4 à 0,5 mole de méthoxy-1 alcadiène-1.3 monobromé.

Des essais effectués en prenant comme solvant le benzène anhydre ont fourni des produits moins stables à la distillation.

Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques des produits obtenus. On n'y trouvera pas le premier terme, dérivant du méthoxy-1 butène-1 yne-3, qui n'a pu être isolé. En effet, à chaque essai ce produit s'est décomposé brutalement après l'élimination presque complète du solvant. Ses spectres infrarouges et R. M. N. ont néanmoins été effectués en solution. Les autres composés peuvent être conservés quelques mois à 5°C, à l'exception des méthoxy-1 bromopentadiène-1.3 et méthoxy-1 bromohexadiène-1.3 qui sont en partie résinifiés après un mois.

Si l'on excepte un éthoxy-1 bromo-x-butadiène-1.3 ([10]) et un méthoxy-1 chloro-3 butadiène-1.3 ([7b]) et pour les composés apparentés

$$RCH{=}CBr{-}C({=}CH_2)OCH_3 \quad \text{avec} \quad R = H, C_2H_5, -C(CH_3)_3 \quad (2k, i, j),$$

il semble que les composés de formules RCH=CBrCH=CHOR′ ou RCBr=CH—CH=CHOR′ n'aient été que très peu étudiés jusqu'à présent.

R′ = CH_3. R.	Trouvé %. C.	H.	Br.	Calculé %. C.	H.	Br.	É (°C/mm Hg).	n_D^{25}.	d_4^{25}.	R_M trouvé.	calculé.	ΔR_M
CH_3	40,90	5,21	45,02	40,71	5,12	45,15	$34/_{0,6}$	1,518	1,337	40,13	38,46	1,67
C_2H_5	44,39	5,77	41,74	44,01	5,80	41,84	$61\text{-}63/_2$	1,514	1,285	44,77	43,11	1,66
n-C_3H_7	46,69	6,48	39,12	46,88	6,39	38,99	$75\text{-}76/_2$	1,508	1,250	48,91	47,75	1,16
n-C_4H_9	49,49	6,97	36,48	49,31	6,84	36,47	$71/_{0,25}$	1,504	1,188	54,62	52,40	2,22
n-C_5H_{11}	51,74	7,27	34,14	51,51	7,35	34,28	$89\text{-}91/_{0.5}$	1,503	1,163	59,01	57,05	1,96
n-C_6H_{13}	53,28	7,84	32,41	53,44	7,74	32,33	$119\text{-}120/_3$	1,503	1,157	63,16	61,69	1,47
n-C_7H_{15}	54,84	7,59	31,00	55,17	7,66	30,65	$134\text{-}136/_1$	1,501	1,132	67,99	66,34	1,65

Les résultats analytiques et la mesure des masses moléculaires montrent que dans chaque cas une molécule de méthoxy-1 alcène-1 yne-3 a fixé une molécule d'acide bromhydrique.

Les spectres infrarouges ([9]) ne comportent plus dans la région acétylénique les bandes à 2 075 et 2 210 cm^{-1} des alcoxy-1 alcène-1 ynes-3 initiales. Néanmoins dans quelques cas, un très léger infléchissement subsiste entre 2 050 et 2 100 cm^{-1}. Il n'existe aucune bande pouvant être attribuée à un dérivé allénique. Par contre, dans la région éthylénique en place de la bande vers 1630 cm^{-1} des produits de départ, on trouve un multiplet : 1680, 1660, 1645, 1615 et dans quelques spectres, 1630 et 1595 cm^{-1}, évoquant un système diénique conjugué, ce qui est en accord avec la valeur relativement élevée de ΔR_M.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ([9]) montrent la présence de plusieurs composés, dont deux prédominent nettement surtout pour les termes supérieurs. Les signaux représentant les déplacements des protons du produit principal sont situés à $3{,}60.10^{-6}$ (protons du groupe méthoxy), $5{,}51.10^{-6}$ (proton éthylénique situé en 2), $6{,}82.10^{-6}$ (proton éthylénique situé en 1) (référence interne : tétraméthylsilane).

La constante de couplage $J_{1.2}$ est de 12 Hz pour les deux produits principaux, ce qui dans cette série semble donc correspondre à deux protons situés en *trans*, alors que dans les méthoxy-1 alcène-1 ynes-3 mis en réaction, ces deux protons étaient en *cis*. D'autre part, les méthoxy-1 alcène-1 ynes-3 récupérés dans les produits finaux sont *trans* dans une proportion de 60 à 70 % et ont donc subi une isomérisation importante, ce qui est classique en présence d'un hydracide. On peut conclure que l'addition d'acide bromhydrique sur les méthoxy-1 alcène-1 ynes-3 intéresse probablement, dans un premier temps, l'ensemble du système conjugué alcénynyl pour fournir en définitive un mélange d'alcadiène-1.3 monobromés isomères dont chaque constituant paraît résulter de la simple addition d'une molécule d'acide bromhydrique sur la triple liaison du méthoxy-1 alcène-1 yne-3.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

([1]) W. H. CAROTHERS, G. S. BERCHET et A. M. COLLINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4066.

([2]) A. A. PETROV et coll., *Zhur. Obschei Khim.* : *a*, 1957, p. 928; *b*, 1957, p. 2076; *c*, 1961, p. 2552; *d*, 1962, p. 2487; *e*, 1957, p. 1805; *f*, 1961, p. 411; *g*, 1962, p. 750; *h*, 1957, p. 365; 1960, p. 3890; 1961, p. 380, 428, 772, 1135, 1518, 1855 et 2386; 1962, p. 3449; *i*, 1954, p. 1005; *j*, 1961, p. 1851 et *k*, *Chem. Abst.*, 49, 1955, p. 830 *g*, *i*.

([3]) J. C. TRAYNARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 19.

([4]) M. COCORDANO, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 738.

([5]) M. WINTER, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1963, p. 1792.

([6]) M. H. DURAND, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 2400.

([7]) M. F. SHOSTAKOVSKII et coll., *Izvestia Akad. Nauk S. S. S. R.* : *a*, 1960, p. 1279; *b*, 1958, p. 519; 1960, p. 1098.

(8) R. R. DURAND, L. PIAUX et S. TRAVERS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1554; *XIXe Congrès I.U.P.A.C.*, Londres, 1963.

(9) Les spectres de R. M. N. ont été effectués sur spectrographe « Varian A 60 », les spectres infrarouges sur « Perkin 21 » et les chromatogrammes sur appareil Standard Prolabo dans le Service de M. le Professeur Wiemann.

(10) W. FLAIG, *Ann.*, 568, 1950, p. 1.

(Laboratoire de Chimie des composés non saturés, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'emploi du tertiobutylate de potassium dans l'alcool tertiobutylique anhydre comme agent d'isomérisation d'hydrocarbure allénique en diène conjugué. Nouvelle préparation du diène :* $CH_3—CH{=}C(C_2H_5)—CH{=}CH_2$. Note (*) de M. **William Smadja**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydrocarbure allénique $CH_3—CH_2—C(C_2H_5){=}C{=}CH_2$ chauffé à 230° en présence de tertiobutylate de potassium dans l'alcool tertiobutylique anhydre conduit à l'hydrocarbure $CH_3—CH{=}C(C_2H_5)—CH{=}CH_2$. Cette méthode d'isomérisation peut constituer une préparation nouvelle de ce dernier.

Nous avons dans une Note précédente [1] montré qu'à température relativement basse les alcalis forts mettent en équilibre les divers acétyléniques et alléniques correspondant à une même formule linéaire.

Aux températures plus élevées ne provoquant pas encore la décomposition thermique, nous avions de fortes raisons de penser qu'il apparaît une nouvelle transposition cette fois irréversible aboutissant à un ou plusieurs diènes conjugués.

Dans le but de le confirmer dans un cas plus simple, nous avons fait appel à un hydrocarbure allénique ramifié l'éthyl-3, pentadiène-1.2 :

$$\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}(C_2H_5)=\overset{2}{C}=\overset{1}{C}H_2$$

qui présente les avantages suivants :

— avoir un point d'ébullition du même ordre que ceux des hydrocarbures alléniques isomères à chaînes droites : heptadiènes-1.2; -2.3; -3.4 [1];

— ne pas posséder d'atome d'hydrogène sur le carbone 3, et par suite de ne pas fournir l'isomérisation classique de Jacobs [2] (allénique → méthyl-acétylénique);

— avoir une structure ramifiée qui se traduit par un nombre d'isomères théoriquement possibles peu élevé, isomères obtenus par transposition prototropique.

Ce sont :

(A) $(CH_3-CH_2)_2CH-CH{\equiv}CH$ (B) $(CH_3-CH_2)_2C{=}C{=}CH_2$

(C) $CH_3-CH{=}C(C_2H_5)-CH{=}CH_2$ (*cis + trans*) (D) $CH_2{=}CH-CH(C_2H_5)-CH{=}CH_2$

Nous savons que la transformation acétylénique vrai-allénique en bout de chaîne est réversible [2] mais très en faveur de l'allénique : (A) ⇌ (B).

On peut donc s'attendre à ne pas avoir (A) dans le mélange obtenu par isomérisation de (B) à haute température. Quoi qu'il en soit la détermination de la présence de (A) dans un mélange est très aisée, grâce à la spectrographie infrarouge; en effet nous aurons des fréquences de vibration caractéristiques de la liaison carbone-hydrogène ($\equiv C—H$: $\nu = 3\,300\ cm^{-1}$, très forte) et celle de la liaison carbone-carbone ($—C\equiv C—$: $\nu = 2120\ cm^{-1}$, forte).

Il ne reste plus, en dehors du produit de départ (B), que (C) qui est le produit attendu et (D) le diène éloigné [peu probable selon Prévost ([1]) du fait de la plus grande stabilité de son isomère conjugué (C)].

L'expérience est bien en accord avec ce qui précède. En effet : l'hydrocarbure allénique (B) en présence d'une solution 1,27 N de tertiobutylate de potassium dans l'alcool tertiobutylique, chauffé en ampoule pyrex :

— 18 h à 103°C : ne fournit pas de diène conjugué et l'on récupère quantitativement le produit de départ;

— 21 h à 142°C : ne conduit qu'à environ 3 % de (C) le reste n'étant pas transformé;

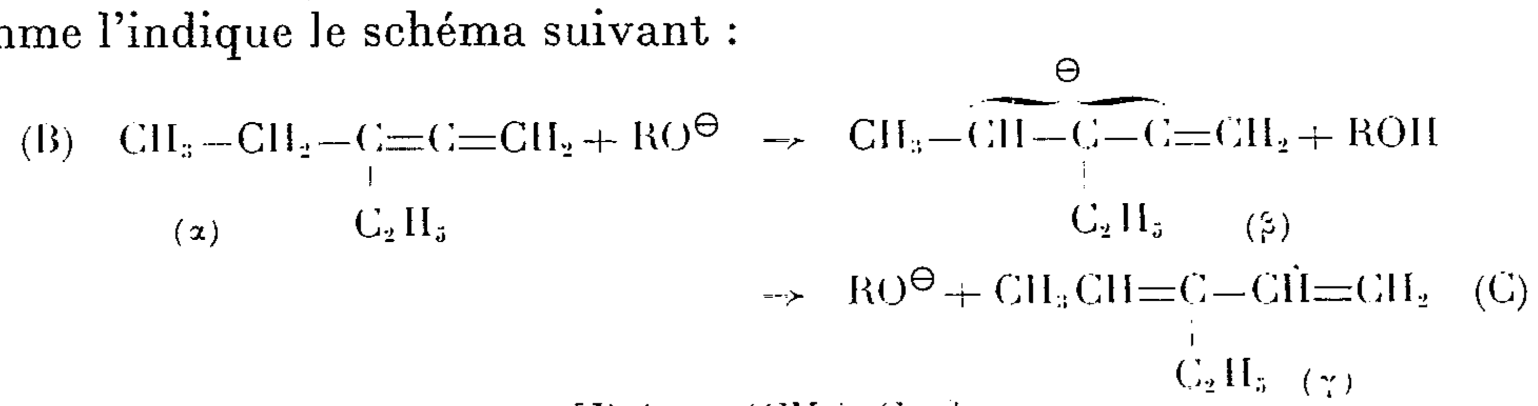
— 1 h à 230°C : fournit quantitativement (C), à 96 % de pureté sous ses deux formes *cis* et *trans* en quantités sensiblement égales.

L'analyse de ces mélanges est faite par chromatographie en phase gazeuse sur colonne polaire (Carbowax 1540 polyéthylèneglycol). Dans ce dernier cas le chromatogramme du mélange présente effectivement deux pics.

Le spectre d'absorption infrarouge réalisé au moyen d'un appareil Perkin-Elmer 21 muni d'un prisme en fluorine confirme ce résultat : on observe un ensemble de bandes, caractéristique du système diénique conjugué 1-3 : 1639 cm^{-1} (*cis, trans*); 1606 cm^{-1} (*trans*); 1598 cm^{-1} (*cis*) ([5]).

Notons que nous avons bien affaire à une isomérisation basique puisque dans les mêmes conditions de température, de pression, de concentration, (B) chauffé avec de l'alcool tertiobutylique est récupéré intact.

Mécanisme. — L'obtention de (C) peut s'expliquer par formation d'un carbanion allénique qui existe aussi sous sa forme diène conjugué mésomère comme l'indique le schéma suivant :



[R étant $(CH_3)_3C—$].

Ce mécanisme, qui fait intervenir un carbanion mésomère a déjà été utilisé par Jacobs ([2]) pour expliquer l'isomérisation

Pentyne-1 ⇌ pentadiène-1.2 ⇌ pentyne-2

et est depuis très largement utilisé.

Notons que dans notre cas la charge de l'ion est répartie entre les carbones 2 et 4, alors que dans les cas déjà envisagés elle l'était entre les carbones 1 et 3.

Le fait d'avoir obtenu (C) avec un rendement quantitatif, et un degré de pureté très convenable nous conduit à proposer cette méthode d'isomérisation pour la préparation de

$$CH_3-CH=\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2 \quad (cis + trans)$$

Cet hydrocarbure diénique à préalablement été rencontré dans la déshydratation sur ($MgSO_4$) à 220-230°C du diéthylvinylcarbinol [3].

(*) Séance du 4 décembre 1963.

[1] W. Smadja, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2426.

[2] T. L. Jacobs, R. Akawie et R. G. Cooper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1273.

[3] A. L. Lebedeva et T. A. Mishnina, *Zhur. Obshchei Khim.*, 21, 1951, p. 1124-1132.

[4] Ch. Prévost, Communication personnelle.

[5] J. Lecomte, *Spectroscopie dans l'infrarouge* (*Handbuch der Physik*, 26, Berlin, 1958, p. 413) d'après R. S. Rasmussen, *Fortschr. chem. org. Naturstoff.*, 5, 1948, p. 331-386.

(*Laboratoire de Chimie Organique I*)
1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

MINÉRALOGIE. — *Sur les différents types de bauxites de la région de Durban (Ariège).* Note (*) de M[lles] **Simonne Caillère** et **Thérèse Pobeguin**, présentée par M. Jean Wyart.

A Durban, les bauxites sont toutes riches en kaolinite et en diaspore; la boehmite est rare. Les bauxites rouges contiennent souvent une notable quantité d'hématite tandis que les bauxites grises montrent beaucoup de pyrite et même quelques pour-cent de soufre libre.

Les principaux affleurements de bauxite, dans l'Ariège, se rencontrent pour la plupart dans une zone allant de Saint-Girons, à l'Ouest, à Péreille, à l'Est.

Dans la région de Durban ([1]), on trouve deux types de bauxites : d'une part, des roches à pâte rouge plus ou moins foncé, homogènes ou non, présentant l'aspect le plus fréquemment observé; d'autre part, des roches à pâte grise, très chargées en pyrite. D'après J. de Lapparent ([2]), les bauxites rouges seraient à la base du gîte, voisines du mur (formé de dolomies jaunes) et les grises se rencontreraient à la partie supérieure, séparées du toit par des couches riches en lignite et en argiles à débris végétaux. Les échantillons ont été étudiés par toute une série de méthodes donnant des résultats se recoupant et se complétant : rayons X, rayons infrarouges (région de 4 000 à 650 cm^{-1}, ou de 1 à 15 μ), analyses thermiques différentielles, courbes thermopondérales, analyses chimiques.

Bauxites rouges. — Dans les quatre échantillons que nous avons eus à notre disposition, le fer est, comme dans la majeure partie des cas, à l'état ferrique; il est parfois figuré sous forme d'hématite, mais il peut aussi remplacer l'aluminium dans le réseau des hydroxydes d'aluminium (ici, généralement le diaspore).

Un premier échantillon, de couleur chocolat, dépourvu de pisolites, apparaît comme laminé, satiné, talqueux au toucher. Il vient vraisemblablement de la base du gisement, au contact du mur ([2]). Entre les feuillets et plaqués sur eux, on observe des dépôts gris clair. Les deux constituants principaux de la roche sont la kaolinite et la boehmite (la kaolinite domine) avec des traces d'hématite; rayons X et rayons infrarouges montrent que les enduits gris sont formés par un mélange de kaolinite et d'une chlorite : cette dernière, stable, diffère de la chlorite alumineuse trouvée dans les bauxites de Saint-Paul-de-Fenouillet (Pyrénées-Orientales) et présente un spectre infrarouge assez particulier.

Les autres échantillons sont hétérogènes; la pâte est généralement riche en kaolinite et peut contenir plus ou moins de diaspore, parfois un peu

de boehmite (courbe 1); les pisolites apparaissent le plus souvent comme des concrétions foncées, car ils sont fréquemment entourés d'une coque noirâtre à éclat métallique formée d'hématite; l'intérieur de ces nodules peut être plus clair et, dans ce cas, ils sont très riches en diaspore (courbe 3). Dans l'un des échantillons, nous avons trouvé quelques concrétions roses contenant de la boehmite (courbe 2) et, sur la surface, vraisemblablement altérée, de petits enduits superficiels brique foncé formés de goehtite pure (courbe 4). Des traces de chlorite sont décelables aux rayons X.

A titre d'exemple, voici l'interprétation minéralogique de deux de ces échantillons, l'un plus siliceux que l'autre (respectivement 12,20 % et 9,1 % de silice) :

Kaolinite		26,5%	19,6%
Diaspore et un peu de boehmite, ± ferrifères	AlOOH	43,2	65
	FeOOH	18,5	10,5
Hématite		6,5	—
TiO_2 sous forme d'anatase		2,2	2,9

De petites quantités de FeO, MgO, CaO, de l'ordre du pour-cent, peuvent être interprétées comme provenant de la chlorite et de traces de carbonate; on note également la présence d'un peu d'eau (0,5 à 1 %) s'échappant à basse température (au-dessous de 100°).

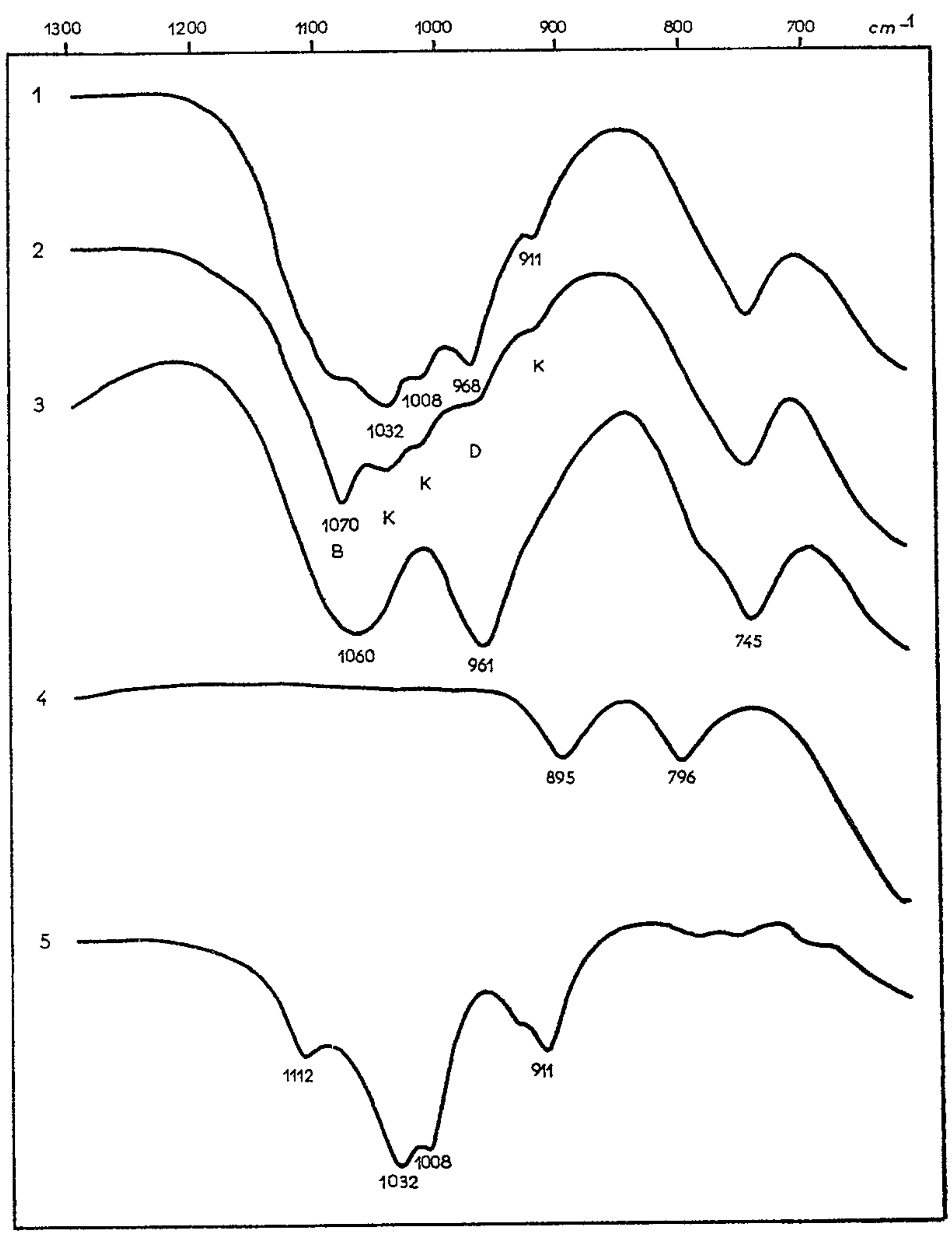
Bauxites grises. — La pâte est de couleur gris verdâtre et, déjà à l'œil nu, mieux encore à la loupe, on distingue une multitude de petits points jaunes brillants de pyrite. Rayons X et rayons infrarouges montrent que cette pâte est formée d'un mélange de kaolinite, de diaspore et d'un peu de boehmite, le diaspore étant le minéral dominant : les quantités relatives de ces constituants sont d'ailleurs variables suivant les points de prélèvement (courbes analogues à la courbe 1). Sur les diagrammes Debye-Scherrer, on observe les raies d'une chlorite, expliquant la présence de quelques pour-cent de MgO dans l'analyse chimique. Les pisolites, généralement gros et nombreux, sont assez particuliers : certains, foncés, sont constitués presque exclusivement par de la pyrite, avec un peu de diaspore; d'autres, blancs, sont, dans l'un des échantillons, formés de kaolinite presque pure, ce qui est rare (courbe 5) et, dans un autre, de diaspore (courbe analogue à la courbe 3).

Lorsqu'on broie ces roches, il s'en dégage une odeur de soufre : effectivement, il existe bien dans ces bauxites du soufre libre, minéral dont la raie principale est visible sur certains diagrammes X et qu'on peut, par ailleurs, extraire du broyat de la roche au moyen du benzène. La courbe thermique différentielle d'un fragment de roche broyée est extrêmement complexe : il semble qu'aux accidents endothermiques correspondant à la dissociation des hydroxydes, peut-être aussi des silicates, se superpose l'oxydation du sulfure; il en résulte une courbe en dents de scie très difficile à interpréter. L'analyse chimique est délicate à cause de la haute

teneur en sulfures; voici, pour deux échantillons, comment on peut approximativement l'exprimer :

Kaolinite	30 %	15%
AlOOH	44,5	30
Pyrite	8	46
TiO_2 (anatase)	0,9	2
Chlorite	env. 10	env. 5

quantités auxquelles il faut ajouter quelques pour-cent de soufre libre, et, dans l'un des échantillons, des traces de carbonate.



Étude aux rayons infrarouges.

1. Pâte rouge : la kaolinite (K) domine; un peu de diaspore (D) et des traces de boehmite (B).
2. Petit pisolite rose : la boehmite domine; de la kaolinite et un peu de diaspore.
3. Gros pisolite beige : diaspore presque pur.
4. Concrétions brique foncé : goehtite.
5. Pisolite blanc de l'un des échantillons gris : kaolinite.

Ces bauxites grises de Durban diffèrent de celles trouvées plus à l'est dans les gisements de Péreille : dans les échantillons que nous avons étudiés, la pyrite était moins abondante, la boehmite beaucoup plus fréquente et le diaspore généralement ferrifère.

Les bauxites de Durban sont donc assez particulières. L'aluminium s'y rencontre surtout sous forme de diaspore, la boehmite n'apparaissant qu'accessoirement. Les échantillons rouges sont riches en kaolinite : ce minéral est un constituant important de la pâte et se retrouve en quantités notables dans certains pisolites; ces roches se sont formées dans les conditions habituelles, c'est-à-dire dans un milieu oxydant. Les échantillons gris contiennent encore beaucoup de kaolinite, souvent associée à de la chlorite. Ils sont extrêmement riches en pyrite et peuvent même contenir du soufre libre.

Deux hypothèses permettent d'expliquer cette variation de composition : une première, assez généralement admise, consiste à penser que, oxydée et rouge lors de son dépôt, la bauxite devient, à la partie supérieure du gisement et par transformation diagénétique, une roche où le fer est réduit sous l'influence de matières humiques provenant de la couche d'argile ligniteuse qui la recouvre; il faut supposer qu'il y a un apport massif de soufre venant du toit et que l'hématite déjà formée devient de la pyrite. Une seconde hypothèse semble plus simple et plus logique d'après l'examen des échantillons et tient compte de la présence fréquente du fer dans le réseau même des hydroxydes d'aluminium, fer vraisemblablement beaucoup moins mobile qu'on ne le supposait; elle incline à penser que le potentiel d'oxydoréduction varie au cours de la formation du minerai, ce qui expliquerait la présence de bauxites rouges à la base du gisement, passant graduellement vers le sommet à des bauxites grises où la totalité du fer est à l'état ferreux.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) Échantillons envoyés par M. Tchimichkian et récoltés à quelques kilomètres à l'Ouest de cette ville.

(2) *Les bauxites de la France méridionale*, Paris, 1930, p. 124-128.

*(Laboratoire de Minéralogie du Muséum
et Laboratoire de Recherches physiques de la Sorbonne,
Département Infrarouge.)*

MINÉRALOGIE. — *Contribution à l'étude de la fergusonite métamicte naturelle. Données nouvelles sur la structure des fergusonites recristallisées sous l'action de la chaleur.* Note (*) de M. **Daniel Fauquier**, transmise par M. Jean Orcel.

On admet encore actuellement avec T. F. W. Barth (1) que la fergusonite est un minéral de symétrie quadratique avec $a_0 = 7{,}74$ et $c_0 = 11{,}34$ (Å) environ. En réalité le réseau cristallin ainsi indexé est celui du minéral chauffé aux environs de 1000° et rien ne permet d'affirmer *a priori* qu'il y a identité de structure entre la phase ainsi formée et le minéral au moment de sa genèse dans le milieu naturel.

Par ailleurs, nous savons que la complexité de la composition chimique des niobotantalates métamictes est principalement attribuée à l'importance des remplacements isomorphiques. Barth exprime alors la composition des fergusonites naturelles sous la forme simplifiée ABO_4 et, chauffant $Y_2O_3 + Nb_2O_5$ en proportions équimoléculaires, il obtient un corps dont le diagramme X est identique à celui des fergusonites chauffées aux environs de 1000° et l'indexe avec les mêmes paramètres.

J. Berman (2), chauffant une fergusonite au-dessous de 800°, découvre une structure interprétable dans la symétrie quadratique avec $a_0 = 5{,}18$ et $c_0 = 5{,}48$ (Å). Au-dessus de 800° il obtient les mêmes résultats que Barth, et conclue fort justement qu'on peut se demander, laquelle parmi ces deux structures mises en évidence, s'identifie au réseau initial du minéral.

P. Pellas (3), calculant le taux d'irradiation nécessaire à la transition ordre-désordre dans les minéraux métamictes, a décrit une fergusonite anisotrope dont le réseau n'est pas perturbé par chauffage aux environs de 800°. L'étude de cette fergusonite m'a permis d'établir que ce réseau s'indexe parfaitement dans la symétrie quadratique avec les paramètres indiqués par Berman : $a_0 = 5{,}18$ et $c_0 = 5{,}48$ (Å).

En outre, les fergusonites chauffées aux environs de 1000°, donnent effectivement aux rayons X le même cliché que le produit de synthèse correspondant aux proportions équimoléculaires $Y_2O_3 + Nb_2O_5$, mais ces clichés ne sont pas indexables avec les paramètres indiqués par Barth. En réalité, le réseau est toujours quadratique mais les paramètres sont : $a_0 = 10{,}880$ et $c_0 = 20{,}424$ (Å) pour le corps de synthèse (dépourvu d'ions de remplacement) et $a_0 = 10{,}95$, $c_0 = 20{,}72$ (Å), pour une fergusonite de Madagascar.

On remarquera alors que les paramètres a_0 et c_0 de la fergusonite chauffée à 1000° peuvent s'obtenir en multipliant respectivement les paramètres c_0 et a_0 de la fergusonite anisotrope par 2 et par 4.

D'autre part, la fergusonite chauffée entre 2 000 et 3 000° au four solaire de Montlouis montre, après refroidissement, une structure apparemment identique à celle des euxénites chauffées aux environs de 1000°. Toutefois le diagramme X obtenu ne peut pas être interprété dans la symétrie orthorhombique. Il possède quelques raies supplémentaires et l'on doit l'indexer dans la symétrie quadratique avec $a_0 = 14{,}795$ et $c_0 = 6{,}630$ (Å). Les euxénites chauffées à 1000°, considérées comme orthorhombiques devront donc être interprétées comme étant quadratiques. Ainsi une euxénite de Madagascar à laquelle j'avais attribué selon l'hypothèse admise, les paramètres : $a_0 = 5{,}557$, $b_0 = 14{,}635$ et $c_0 = 5{,}165$ (Å), prend dans la symétrie quadratique, les paramètres : $a_0 = 14{,}600$ et $c_0 = 6{,}722$ (Å).

Par ailleurs, le calcul de 15 analyses de fergusonites et de variétés rattachées à ce type (formanite, risorite, etc.), montrent que leur composition répond bien à la formule proposée $YNbO_4$. Ces calculs ont été effectués en appliquant les règles de diadochie de Goldschmidt et en rapportant les ions étrangers, soit au niobium, soit à l'yttrium. On a écarté les ions habituellement concentrés dans les croûtes et les veinules d'altérations de ces minéraux [(4), (5)] tels que Fe^{2+} ou le radical OH et les quelques ions dont le rayon n'est pas compatible avec le remplacement du niobium et de l'yttrium. Quant au plomb, en admettant qu'il est entièrement radiogénique, on peut le considérer comme un équivalent cristallochimique de l'uranium. Chacune des analyses envisagées correspond alors au rapport atomique $Nb/Y = 1 \pm 0{,}05$, mais il faut remarquer que l'état réel d'oxydation n'est pas précisé.

Un travail de A. I. Guinsbourg (et Altri) (6) sur des fergusonites de l'Oural mentionne des résultats obtenus antérieurement par A. I. Komkov sur un échantillon anisotrope en provenance de la même région. Cet auteur établi aussi l'identité de la fergusonite anisotrope et celle chauffée au-dessous de 750° mais, ayant pu employer la méthode du cristal tournant, il a été conduit à doubler le paramètre c_0. Il donne les valeurs suivantes : $a_0 = 5{,}15$ à $5{,}17$ et $c_0 = 10{,}89$ à $10{,}95$ (kX) suivant les échantillons.

Au-dessus de 750° les diagrammes de poudre sont interprétés dans la symétrie monoclinique avec $a_0 = 5{,}05$ à $5{,}06$, $b_0 = 10{,}89$ à $10{,}94$, $c_0 = 5{,}27$ (kX) et $\beta = 85°30'$ à $85°10'$. Étant donné nos résultats nous ne pouvons être d'accord avec cette interprétation. En ce qui concerne la fergusonite anisotrope nous admettrons donc qu'il faut doubler le paramètre c_0 que nous avons trouvé, de façon à accorder nos résultats avec ceux de A. I. Komkov, plus exacts semble-t-il, à ce point de vue. On remarquera alors que le paramètre c_0 de la fergusonite chauffée à 1000° est égal à quatre fois le paramètre a_0 de la fergusonite naturelle et son paramètre a_0 identique au paramètre c_0 de cette dernière.

En résumé, il existe des fergusonites partiellement métamictes dont les parties, épargnées par la destruction, sont quadratiques avec $a_0 = 5{,}18$

et $c_0 = 10{,}96$ (Å). Chauffées au-dessous de 800° leur structure ne change pas. Aux environs de 1000° la symétrie du réseau ne change pas non plus, mais la maille possède des paramètres multiples des précédents. Ceci peut indiquer l'existence d'une surstructure. Le niobate d'yttrium de synthèse a la même structure que cette seconde phase. Aux températures supérieures à 2 000° la fergusonite trouve une autre structure quadratique avec $a_0 = 14{,}795$ et $c_0 = 6{,}630$ (Å). Cette dernière est identique à celle de l'euxénite chauffée à 1000° qu'on doit donc considérer comme quadratique et non orthorhombique, comme on l'avait admis antérieurement. Les valeurs des paramètres peuvent varier sensiblement selon l'importance des remplacements isomorphiques.

L'ensemble de ces données confirme encore l'idée qu'on ne peut émettre, d'une façon générale, l'hypothèse que le produit de recristallisation des niobotantalates métamictes représente la forme originelle du minéral. Seule l'étude de spécimens incomplètement métamictes peut permettre de lever l'incertitude.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) T. F. W. BARTH, *Norsk Geol.*, Oslo, 9, 1926, p. 23.
(2) J. BERMAN, *Amer. Miner.*, 40, 1955, p. 805.
(3) P. PELLAS, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 1954, p. 461.
(4) D. FAUQUIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3283.
(5) J. ORCEL et D. FAUQUIER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 701.
(6) A. I. GUINSBOURG et ALTRI, *Ed. d'État Tech. Sci. Geol.*, fasc. 10, Moscou, 1960.

(*Laboratoire de Minéralogie du Muséum national d'Histoire naturelle.*)

GÉOLOGIE. — *Présence d'une formation fossilifère d'âge silurien conservée au sein des diorites de la région du Hohwald (Vosges); origine métamorphique de ces diorites.* Note (*) de M. **Jean-Paul von Eller**, transmise par M. Marcel Roubault.

La cartographie détaillée du versant Sud du massif du Champ-du-Feu (Vosges) montre que les diorites forment une bande continue et non un alignement de petits massifs circonscrits. L'étude des enclaves contenues dans ces diorites a révélé la présence, entre autres, de cornéennes provenant de calcaires silicifiés; certaines masses de ces cornéennes sont fossilifères. On a pu y déterminer des Algues encroûtantes, dont le type, allié au raisonnement géologique, permet de conclure sur l'âge silurien de cette formation.

1. *Caractère des formations dioritiques.* — Le lever cartographique détaillé de la région du Hohwald et du massif du Champ-du-Feu dans les Vosges cirstallines du Nord a mis en évidence l'existence d'une bande continue de diorites, bande cisaillée à plusieurs reprises par des dislocations N 140 environ (*fig.* 1). Ces diorites contiennent de nombreuses enclaves d'aspect cornifié qui leur confèrent localement un caractère hétérogène; leur grain varie beaucoup d'un point à un autre et elles sont même exceptionnellement orientées.

Ces diorites étaient considérées jusqu'à présent comme de petits massifs intrusifs isolés plus ou moins alignés dans le granite du Champ-du-Feu. Les observations nouvelles prouvent au contraire leur caractère métamorphique : ce sont en particulier le mode de gisement parallèle aux formations primaires du massif de la Bruche et l'existence de deux types principaux d'enclaves :

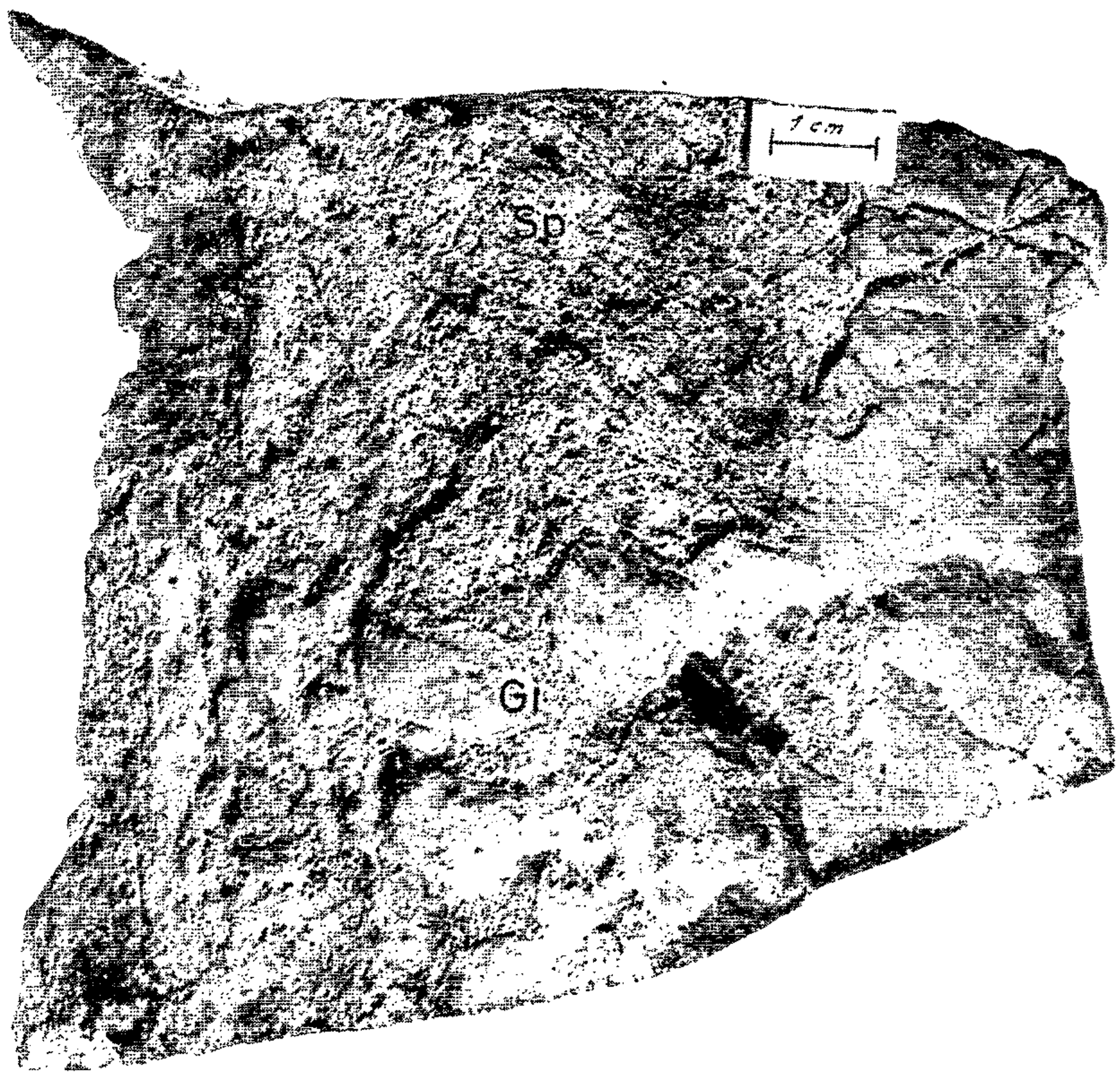
a. dans la partie Nord de la bande dominent des cornéennes hétérogranulaires provenant apparemment de roches pyroclastiques;

b. plus au Sud ce sont des cornéennes massives ou litées à quartz, amphibole, pyroxène et grenat résultant de la transformation d'anciens calcaires.

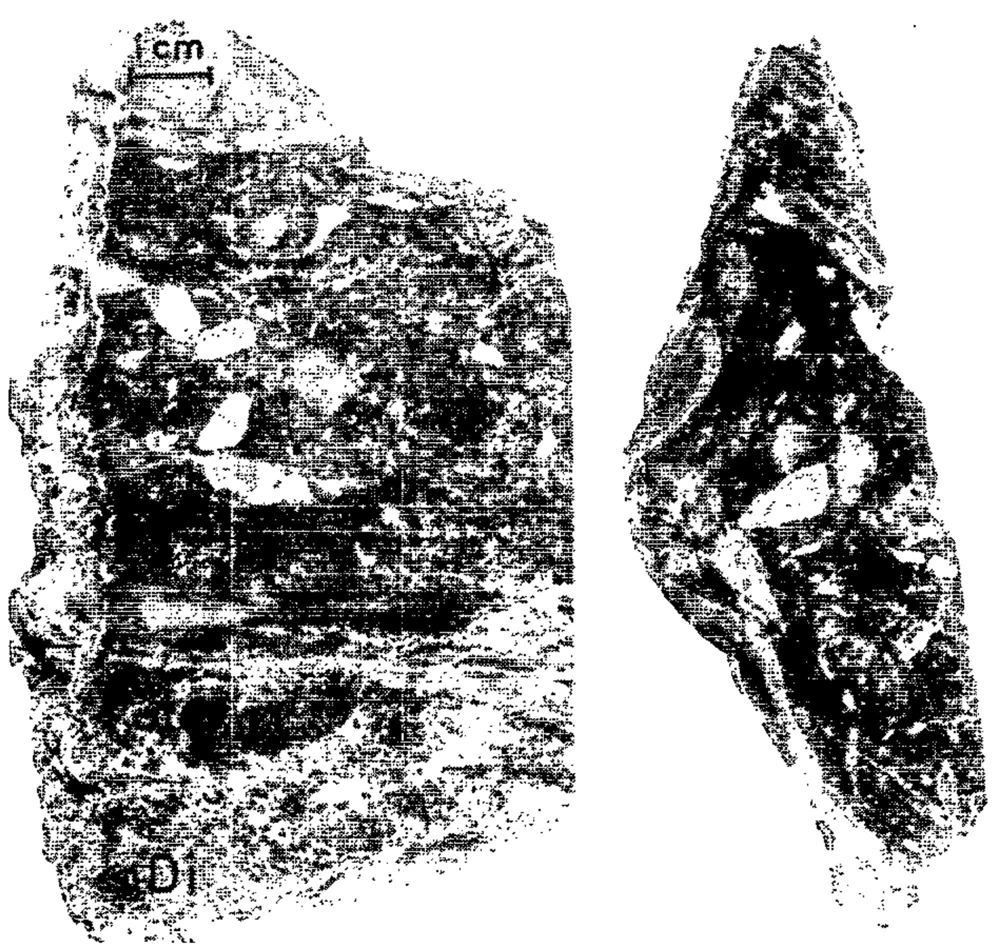
2. *Lambeau de cornéennes fossilifères.* — Au Nord-Ouest de la localité du Hohwald subsiste un lambeau assez important (environ 300 m de long sur 20 m de large) de cornéennes partiellement en voie de dioritisation. Il s'agit de roches relativement claires, d'aspect gréseux, et de cornéennes sombres du type « Fleckenkalk » (roches répandues dans les niveaux de calcaires métamorphiques). Quelques échantillons relativement peu trans-

Explication des figures.

Fig. 2. — 2 *a*. Petites masses à structures concentriques dues à l'activité des Girvanelles (Gi) visibles sur une surface d'altération. 2 *b*. Aspect d'une section de cette roche (Di, diorite). 2 *c* : Spongiostroma (Sp), prolifération d'une algue encroûtante.



2a



2b



2c

formés ont livré d'assez beaux spécimens de fossiles qu'on a pu identifier avec des Algues. On peut distinguer plusieurs types d'éléments :

a. des sections cylindriques ou un peu allongées, à structure concentrique, de 1 à 3 mm de diamètre;

b. des nodules donnant en section des éléments à angles arrondis ayant des dimensions de l'ordre de 1 à 2 cm (*fig.* 2*b*);

c. des sortes de tiges sinueuses atteignant 10 cm et plus et s'épanouissant dans les plages bien délimitées à structures parallèles;

d. des plages encroûtantes à contours sinueux (*fig.* 2*c*).

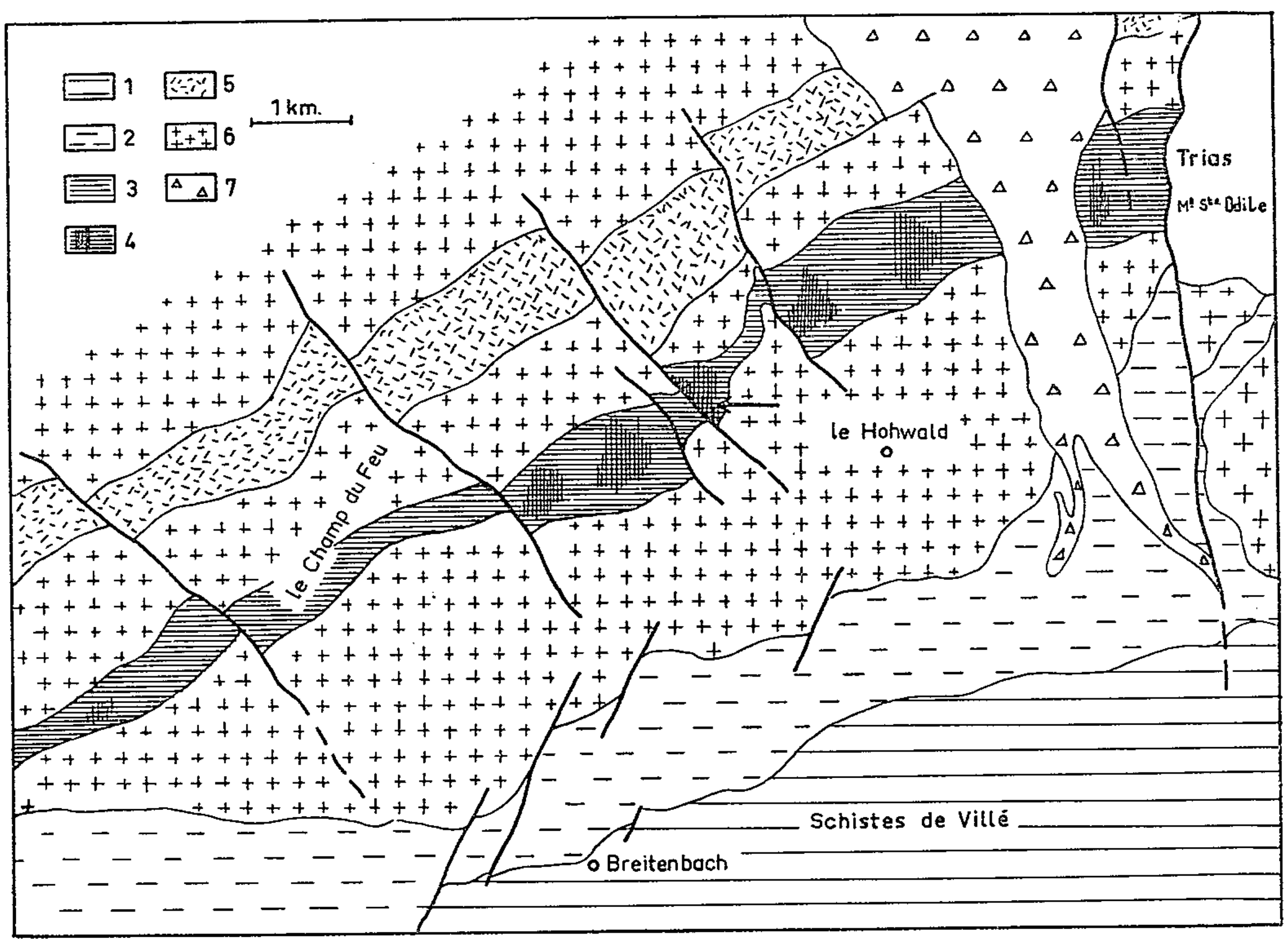


Fig. 1. — Esquisse géologique de la région du Hohwald et du Champ-du-Feu (Vosges). 1, phyllades de Villé; 2, schistes de Steige; 3, diorites; 4, diorites avec enclaves de cornéennes; 5, roches dévoniennes pyroclastiques; 6, granites; 7, granite hypovolcanique. La flèche indique le lieu de prélèvement fossilifère.

Les structures concentriques ou segmentaires apparaissent surtout sur les surfaces d'altération des échantillons, pourtant très cornifiés ou partiellement dioritisés (*fig.* 2*a*). Observées en lame mince, les structures des organismes sont soulignées par des chapelets et des plages de diopside vert en petits grains. Le pyroxène est associé à du quartz, un peu de feldspath, et des grenats en taches clairsemées de couleur brun jaunâtre.

On a pu identifier les types d'Algues suivants : Girvanelles et *Spongiostromata*, considérées comme des Algues bleues, mais aussi des Chlorophycées telles que *Paleaoporella* et *Rhabdoporella*. Les déterminations

plus complètes restent à faire, mais on a déjà des éléments d'une flore qui pourrait être silurienne.

3. *Age probable de cette formation dans le cadre géologique.* — Il semble qu'on ait affaire, à l'origine, à une formation gréseuse détritique avec intercalations de niveaux et de lentilles calcaires, dont la plus grande partie est actuellement dioritisée (ou granitisée). De proche en proche, les enclaves cornifiées se rencontrent jusqu'en bordure de la plaine d'Alsace, dans le domaine le plus septentrional des schistes de Steige, qui ont à ce niveau un faciès schisto-gréseux; Rosenbusch y avait déjà signalé des enclaves de calcaire cornifié à grenat, et des sections pratiquées sur un échantillon de sa collection ont livré des traces, très floues il est vrai, d'organismes (*Rhabdoporella* ?).

On peut donc dater ces roches du Silurien [Ordovicien supérieur ou Silurien (Gothlandien) inférieur] d'après la faune de Chitinozoaires récemment découverte dans les schistes de Steige (Doubinger et von Eller 1963) ([1]) et les déterminations d'âge par la méthode Ru/Sr (Bonhomme et Dunoyer de Segonzac, 1963) ([2]). Les Algues découvertes dans les calcaires métamorphiques silicifiés du Hohwald sont du reste bien connues ailleurs dans le Silurien (Ordovicien sup.-Gothlandien) de la Bohême et de la Baltique (Johnson, 1959 par exemple) ([3]).

Ainsi se dessine du point de vue lithologique et faunistique l'un des jalons qui permettra peut-être d'établir des corrélations entre la sédimentation dans la mer bohémienne et celle de la Bretagne durant le Silurien. Il est assez surprenant que ces observations aient pu être faites au sein même d'une formation dioritique dont le caractère éruptif avait été admis jusqu'à présent.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

([1]) J. Doubinger et J. P. von Eller, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 469.

([2]) M. Bonhomme et G. Dunoyer de Segonzac, *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 15, n° 4, 1962, p. 130-135.

([3]) J. H. Johnson, *Quat. of the Colorado school of Mines*, 1952 et 1959.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

GÉOLOGIE SOUS-MARINE. — *Sur la fosse de la Hague (Manche centrale).*
Note (*) de M. **Gilbert Boillot**, présentée par M. Jacques Bourcart.

1. Morphologie (¹). — La fosse de la Hague mesure 15 km de long, 1,8 km de large, et atteint 110 m de profondeur en dessous des plus basses mers, ce qui représente un creux de 50 m dans le plateau de la Manche centrale. Sa forme générale épouse dans une certaine mesure la courbure du littoral proche de 3 à 5 km seulement. A son extrémité occidentale, elle possède deux dépressions annexes indépendantes, profondes de 90 m, large de 700 m et longue de 1,25 et 2,8 km.

La fosse principale est différente à l'Est et à l'Ouest. La moitié occidentale est une gouttière en forme de V, dont les versants montrent une très légère dissymétrie (7 % de pente au Nord, 6 % au Sud). L'autre partie est au contraire une dépression de morphologie irrégulière; toute la surface qui s'étend au Sud du thalweg est de forme tourmentée, avec des remontées suivies de légers creux en forme de vallées. La pente générale est assez faible (2,5 %), et se continue à peu près toujours la même jusqu'au littoral du Cotentin. Le versant septentrional au contraire est toujours plus raide. Sa pente atteint même 30 % par endroits.

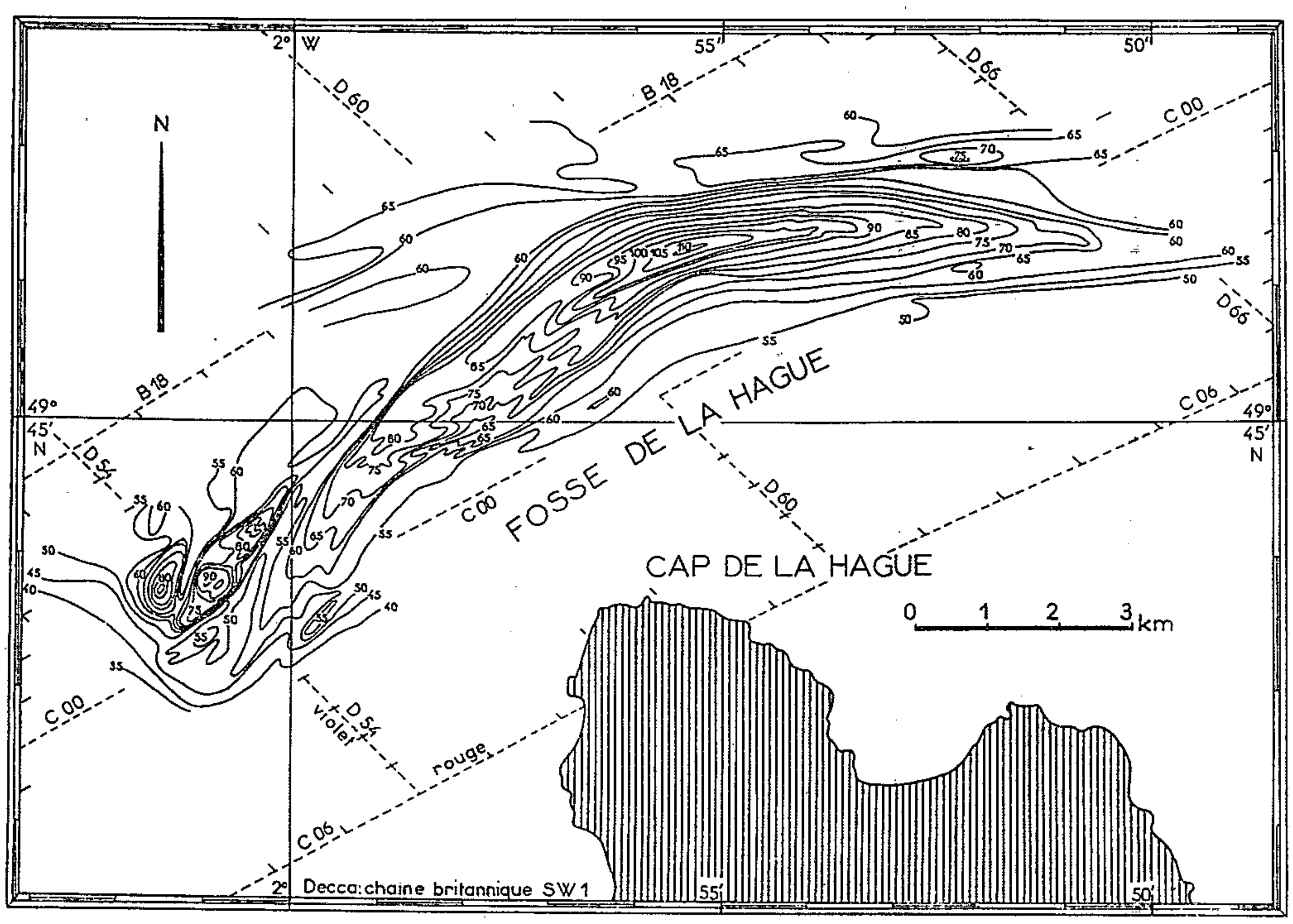
Les dépressions annexes ne montrent pas cette dissymétrie. La petite fosse allongée a des bords raides (jusqu'à 35-40 %), mais un fond relativement plat. Sa voisine a la forme d'un entonnoir largement évasé, avec des pentes d'environ 5 %. Tout autour, le relief est accidenté et ressemble à une surface plane percée de trous irréguliers. Vers le Nord et dans toute la région située au large de la fosse principale, cette surface se prolonge par un plateau horizontal.

Cette zone de la Manche comprend donc deux parties de morphologie différente : d'un côté se trouve une plate-forme horizontale entamée de dépressions (fosses annexes ou moitié orientale de la fosse principale); plus près de la côte s'étend une surface irrégulière et doucement inclinée vers le Nord-Ouest (versant méridional de la fosse principale à l'Est de la courbe de 95 m).

2. Nature des sédiments (²). — La drague s'est presque toujours accrochée sur le fond pendant les opérations de prélèvement, et la récolte des sédiments s'est avérée très difficile. A cause de la violence des courants de marée [de 6 à 10 nœuds en grande marée (³)], il ne reste sur le fond que quelques cailloux avec une petite quantité de graviers et de granules. Presque tous ces débris sont siliceux (silex et roches cristallines), complètement dépourvus d'organismes encroûtants, usés et parfaitement polis. De toute évidence les graviers et les granules sont roulés sur le fond, et les galets eux-mêmes doivent probablement être déplacés et retournés.

3. Nature du substrat rocheux. — *a. Fosses annexes.* — La roche en place a été prélevée deux fois sur le bord de la dépression annexe la plus allongée. Il s'agit d'une craie blanche compacte, probablement santonienne ([4]).

b. Fosse principale. — Aucun dragage n'a récolté de roche en place dans la fosse principale, et les galets ou les graviers sont trop transportables pour donner des indications intéressantes sur la nature du substrat rocheux. On en est donc réduit à se servir de la morphologie pour tenter de reconstituer la carte géologique de cette région.



Courbes de niveau de 5 en 5 m (niveau des plus basses mers). Levés topographiques par échosondages, navigation par système Decca. Fond cartographique Decca L (D 1) 2669. Carte dressée à l'aide de 18 profils selon les hyperboles violettes du réseau Decca (ces profils sont espacés de 1 km environ). A l'extrémité occidentale de la fosse les profils ont été resserrés et réalisés selon les hyperboles violettes et les « demi-hyperboles » violettes. La position Decca était relevée toutes les 2 mn. Corrections des hauteurs de la marée en prenant pour base l'amplitude de la marée à Aurigny, et pour base de temps la marée à Goury (prédiction du Service hydrographique de la Marine pour les journées du 5 juin et 31 juillet 1963).

Très certainement les deux zones morphologiques dont le contraste a été souligné plus haut sont aussi de Géologie différente. L'une prolonge sous la mer le cap de la Hague, formé de terrains hercyniens. Il se peut donc que le versant méridional de la grande fosse soit de nature cristalline, du moins vers l'Ouest. L'autre zone est une surface plane creusée de dépressions où affleure la craie. Tout se passe comme si la couche tabulaire du crétacé venait s'achever au contact du socle hercynien par une

sorte de cuesta formant le versant Nord de la fosse principale (observer la forme de ce versant au niveau du parallèle 49°45'N). La forte dissymétrie de la dépression à ce niveau s'explique ainsi par la nature géologique différente de ses deux bords. A l'Est en revanche, la morphologie est plus simple, et la fosse est probablement entièrement creusée dans le calcaire.

4. ORIGINE DE LA FOSSE. — Alors que la fosse du Pluteus n'est pas due à l'érosion actuelle ([1]), il est possible que les graviers qui sont roulés sur le fond de la fosse de la Hague et les violents courants creusent et dissolvent la craie. Mais cette érosion n'explique pas la forme circulaire des dépressions annexes, ni pourquoi les plus grandes profondeurs ne sont pas à l'emplacement de plus forts courants. S'il se produit actuellement un surcreusement, il ne fait sans doute qu'aggrandir des formes préexistantes ([5]).

Le fond de la fosse est probablement cristallin par endroits; le rebord septentrional est calcaire : Cette disposition ressemble beaucoup à ce qui s'observe dans la fosse d'Ouessant, interprétée par F. Hinschberger comme une dépression tectonique ([6]). Mais si la fosse de la Hague était due à un effondrement entre des failles, on devrait trouver les terrains les plus récents dans le fond et non pas sur le bord. D'autre part, ici comme auprès de la fosse du Pluteus ([1]) il existe de ces dépressions circulaires annexes qui paraissent bien apparentées à la fosse principale, et dont la forme ne s'explique pas par un phénomène tectonique. Ces petites fosses, creusées dans du calcaire, ressemblent au contraire au Trou Marcel ([1]) et au Trou Santic ([7]), qui sont très probablement d'anciennes dolines submergées. En raisonnant par analogie, on est ainsi conduit à voir dans la fosse de la Hague une forme karstique ancienne équivalente de la fosse du Pluteus ([1]) et de la fosse de l'île Vierge ([8]). Mais au lieu d'être creusée en plein pays calcaire, la fosse de la Hague est à la limite du socle hercynien et du plateau crétacé; elle ressemble ainsi à une dépression périphérique de massif ancien, due à la dissolution complète de la couche calcaire au contact des terrains cristallins ([9]).

(*) Séance du 25 novembre 1963.

([1]) Cette Note fait suite à une autre Note présentée à la séance du 17 novembre et intitulée : *Sur une nouvelle fosse de la Manche occidentale, la fosse du Pluteus.* Elle sera suivie d'une troisième publication sur la fosse centrale (Travail en mer effectué à bord du *Pluteus II* de la Station biologique de Roscoff.)

([2]) Quinze dragages ont été tentés à l'aide d'une drague Rallier du Baty de 45 cm de diamètre. Sur les 15 dragages, 7 ont échoué, et 4 n'ont ramené que des échantillons très peu abondants.

([3]) Service hydrographique de la Marine, 1953, Publication n° 427 A, 276 pages.

([4]) Détermination due à P. Marie : la craie contient, outre des débris de Bryozoaires et d'Echinodermes, *Rosalinella tricarinata* Quereau, *Gumbelina globulosa* Ehrb., *Marssonella oxycona* Reuss.

(5) A. H. Stride a suggéré récemment que les fosses de la Manche sont creusées par les courants de marée : *Quart. J. Geol. Soc. Lond.*, 119, 1963, p. 175-199.

(6) F. Hinschberger, *Norois*, n° 39, 1963, p. 217-233.

( ) G. Boillot, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2219. (Note corrigée en collaboration avec G. Millot : *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3008).

( ) G. Boillot, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 156; *Cahiers de Biologie marine*, 2, 1961, p. 187-208.

(9) Cette interprétation est peut-être valable pour la fosse d'Ouessant, placée elle aussi à la limite du cristallin et du Crétacé (D. Curry, E. Martini, A. J. Smith et W. F. Whittard, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, B, 245, 1962, p. 267-290). Mais on ne trouve pas à son voisinage immédiat de ces dépressions circulaires qui sont le meilleur argument en faveur de l'origine karstique des fosses [à la place il existe en revanche une petite dépression annexe allongée (6)]. Toutes les fosses de la Manche cependant se ressemblent beaucoup, et il serait bien étonnant qu'elles aient des origines diverses.

(*Laboratoire de Géographie physique et Géologie dynamique,*
Faculté des Sciences, Paris.)

TECTONIQUE. — *Sur le déversement vers le Sud et le style tectonique en têtes plongeantes des structures hercyniennes du versant Sud de la Montagne noire.* Note (*) de MM. **Maurice Mattauer** et **François Proust**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Si dans la Montagne Noire l'existence de nappes est désormais incontestable, on pouvait encore discuter, d'une part sur le sens de déversement de ces nappes, d'autre part sur leurs limites [(1), (2)]. Les études tectoniques et microtectoniques détaillées entreprises par les chercheurs du Laboratoire de Géologie de Montpellier permettent déjà d'apporter quelques solutions à ces problèmes.

J. Rodgers a fait, dès 1960, des observations microtectoniques dans la Montagne Noire (3) au cours d'une excursion organisée par B. Gèze, à laquelle ce dernier a bien voulu nous inviter. Ce sont les idées émises et les suggestions faites par notre éminent collègue américain, qui ont été à l'origine de ce travail, grâce à l'initiative de B. Gèze, organisateur de cette rencontre.

En attendant la publication définitive de ces observations auxquelles ont participé J. Andrieux, F. Arthaud, H. Gonord et P. Matte, il nous a paru utile de donner ici les premiers résultats acquis.

A. Monts de Pardailhan (4). — 1° *Unité de Ferrières-Poussarou* (4). Dans le faux synclinal de Ferrières-Poussarou et en particulier dans son cœur et sur son flanc sud, on rencontre une très nette schistosité dont l'allure d'ensemble ne s'accorde qu'avec l'hypothèse d'une nappe venue du Nord localement déformée par suite de mouvements postnappe et ayant actuellement de ce fait une allure en tête plongeante.

Bien entendu, il s'agit d'une schistosité présentant toutes les garanties requises pour une interprétation correcte car :

a. elle est contemporaine de la formation des plis majeurs et mineurs de la région puisqu'elle correspond toujours au plan axial de ces plis;

b. la linéation (3 liée à cette schistosité ou *b* correspondant à l'axe des microplis) est partout proche de l'horizontale et garde une direction à peu près constante. Il n'a donc pas existé de plissements notables antérieurs à ceux qui ont fait naître la schistosité.

Si des déformations se sont produites postérieurement à la schistosité, elles se traduisent seulement par un basculement plus ou moins accentué de cette schistosité (vers le Sud) et ne changent pas sa direction.

Ainsi se trouvent éliminés définitivement, à l'aide d'arguments microtectoniques qui s'ajoutent aux autres, d'une part évidemment l'hypothèse de plis en champignons encore récemment évoquée (5), d'autre part l'hypothèse de nappes venues du Sud et énergiquement surdéversées après leur mise en place (1). En effet, dans chacune de ces interprétations, la schistosité et les microplis auraient une allure différente de celle observée.

2° *Unité de Lucarnis-Naudet* (4). — Aux environs du Col Fumat cette unité, limitée à son bord Nord par un contact anormal, montre une disposi-

tion, non en faux synclinal faillé, mais en tête plongeante à flanc inverse laminé ne pouvant appartenir d'après sa seule forme géométrique qu'à une nappe venue du Nord et redressée postérieurement.

L'allure de la schistosité et des microplis qu'on rencontre aussi bien dans le flanc normal qu'inverse, confirme totalement cette interprétation ; elle offre en effet les mêmes caractères que ceux signalés ci-dessus et ne s'accorde qu'avec l'hypothèse Nord.

3° *Conclusions*. — L'étude microtectonique apporte donc des arguments nouveaux et convaincants en faveur des hypothèses déjà émises par R. Trumpy et L. U. de Sitter [2] : le déversement général est Nord-Sud et non pas Sud-Nord ; les trois unités décrites par B. Gèze dans la nappe de Pardailhan représentent des digitations plongeantes indépendantes et non des replis de surdéversement dans un flanc inverse.

B. Monts de faugères [4]. — On sait que la discussion restait ouverte en ce qui concerne l'interprétation structurale à adopter pour cette partie de la Montagne Noire. En effet, alors que B. Gèze considérait que cette région appartenait au flanc inverse replissé d'une nappe venue du Sud, R. Trumpy et L. U. de Sitter proposèrent l'hypothèse d'un autochtone ou d'un para-autochtone avec simplement un déversement local des structures vers le Sud. Quant à M. Maurel [6] il s'en tient à l'hypothèse autochtoniste, mais un écaillage du Sud vers le Nord. Les idées différaient donc à la fois sur l'interprétation d'ensemble et sur le sens de déversement.

La microtectonique permet désormais de proposer pour ces problèmes des solutions nouvelles plus satisfaisantes que les précédentes. On rencontre, en effet, dans tous les monts de Faugères, une très nette linéation peu inclinée sur l'horizontale et de direction à peu près constante ; très souvent une schistosité lui est associée et l'on peut alors vérifier que la linéation correspond à la fois à l'intersection de la stratification et de la schistosité et à l'axe des microplis. Or partout schistosité et microplis indiquent clairement que les structures sont déversées du Nord vers le Sud comme dans les monts de Pardailhan. Cette constatation a des conséquences non négligeables quand on tient compte de la présence, dans cette même région, de contacts anormaux plongeant au Sud et présentant donc l'apparence d'écailles poussées au Nord. La seule façon de concilier ces deux dispositions à première vue contradictoires, consiste à admettre que les monts de Faugères sont formés par un empilement d'unités venues du Nord, laminées à leur base et ayant acquis secondairement une allure plongeante (vers le Sud) par suite de mouvements post-nappe. Il s'ensuit qu'une grande partie de la masse du flysch viséen qui s'étend au Sud des monts de Faugères, du fait même qu'elle est en série normale reposant stratigraphiquement sur le Dévonien des monts de Faugères, est elle-même charriée et constitue une des digitations les plus élevées, et les plus importantes par sa masse, dans cet ensemble de têtes plongeantes.

Dans cette interprétation on est amené à considérer la nappe du mont Peyroux ([2]) et en particulier le faux synclinal de Roquebrun [([2]), ([7])] comme situés structuralement au-dessus des diverses digitations des monts de Faugères et par conséquent compris entre les monts de Faugères et les monts de Pardailhan.

Tout le flysch viséen de cette partie orientale de la Montagne Noire qu'il soit à l'endroit ou à l'envers doit donc être considéré comme charrié puisqu'il appartient, soit au bord Sud des monts de Faugères, soit à la terminaison orientale de la nappe du mont Peyroux.

C. Minervois. — On pensait encore tout récemment et de façon unanime que les complications tectoniques du Minervois étaient dues à des plis et à des écailles correspondant à un déplacement Sud-Nord dans un ensemble considéré comme autochtone. C'était en particulier l'opinion de B. Gèze ([1]), R. Trumpy et L. U. de Sitter ([2]), et F. Boyer ([8]).

Mais dès lors qu'on était conduit à admettre [([3]), ([7])] que les monts de Pardailhan correspondaient à un déplacement Nord-Sud et non pas Sud-Nord, cette interprétation du Minervois devenait d'autant plus illogique que ces deux unités arrivent au contact l'une de l'autre. L'interprétation Nord-Sud appliquée au Minervois permettait au contraire de tout expliquer.

Or, à la suite d'une rapide tournée que nous avons pu effectuer avec F. Boyer, ce dernier vient justement d'apporter des arguments décisifs en faveur de cette nouvelle interprétation ([9]). Dans ces conditions, il faut admettre que les unités du Minervois correspondent à des têtes plongeantes venues du Nord. Il reste à confirmer cette interprétation par une étude microtectonique. Ici les arguments microtectoniques risquent cependant d'être d'un maniement délicat, car les mouvements post-nappe sont particulièrement importants puisqu'ils ont le plus souvent redressé à la verticale les contacts anormaux initialement subhorizontaux.

D. *Conclusions.* — Sur tout le versant Sud de la Montagne Noire, il existe donc des arguments convaincants en faveur d'un déversement généralisé vers le Sud de toutes les structures, dont l'essentiel est constitué par des nappes ayant le plus souvent par suite de l'existence d'importants mouvements post-nappe une allure de tête plongeante.

Notons que la phase paroxysmale responsable de la mise en place de ces nappes a été suivie par d'autres phases tectoniques mineures. Les unes ont produit les basculements généralisés que nous avons signalés, ainsi que localement des plis déversés au Sud non étudiés ici; on peut par exemple attribuer à ces derniers le surdéversement du flanc Nord du faux synclinal de Roquebrun [([1]), ([2]), ([7])]. Les autres, visibles par exemple dans la terminaison occidentale des monts de Faugères ([10]), ont des directions indépendantes des directions majeures et peuvent aller jusqu'à leur être perpendiculaires. Toutes ces phases mineures semblent pouvoir être localement accompagnées de schistosité.

Le mécanisme de mise en place de toutes ces unités, provenant au moins partiellement de l'emplacement de l'actuelle zone axiale, reste à élucider. La position enfin de ce très complexe tronçon de chaîne hercynienne dans

l'ensemble du domaine hercynien du Sud de la France reste à préciser, surtout quand on songe au déversement en sens inverse qu'on rencontre dans le massif plus méridional du Mouthoumet.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) B. GÈZE, *Mém. Soc. Géol. Fr.*, 1949.
(2) B. GÈZE, L. U. DE SITTER et R. TRUMPY, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 1952, p. 491-535.
(3) J. RODGERS, *Livre Mém. P. Fallot*, 1962, p. 91.
(4) Pour la signification des termes utilisés ici se repporter à la note (3).
(5) G. DENIZOT, F. HOULEZ et M. MAUREL, *Naturalia Monspeliensia*, Mém. n° 4, 1956.
(6) M. MAUREL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2555.
(7) M. MATTAUER, P. MATTE et F. PROUST, *C. R. Som. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 8.
(8) F. BOYER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3347.
(9) F. BOYER, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1963 (sous presse).
(10) F. ARTHAUD, *Thèse de 3e cycle* (sous presse).

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences de Montpellier.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Antiquité du dimorphisme sexuel des Blattes.* Note (*) de M. **Daniel Laurentiaux**, présentée par M. Jean Piveteau.

Selon la thèse classique, le dimorphisme sexuel des Blattes ne serait apparu qu'au début du Tertiaire et seulement chez des groupes modernes. L'analyse critique des nervations et des associations paléozoïques révèle qu'il se manifestait déjà, dans les principales lignées du Westphalo-Stéphanien, par un brachyptérisme et un microptérisme d'origine néoténique.

Base de classification des Ptérygotes fossiles, l'aile, en plus des caractères systématiques, enregistre des variations propres à l'individu, à l'organe (asymétries alaires), parfois au sexe, qui rendent restrictive la définition ordinaire de l'espèce paléontologique, voire du genre. Certains aspects de la variabilité, individuelle ou organique, sont décelables mais la discrimination des variations sexuelles est délicate, le paléontologue ne disposant que de critères morphologiques.

Très fréquent, inégal et sans loi générale, le dimorphisme sexuel des Blattes actuelles se traduit souvent par des modifications tegmens entraînant d'habitude, dans l'un des sexes, le brachyptérisme, le microptérisme ou même l'aptérisme. Il s'exprime aussi par des dissemblances nervuraires, plus ou moins sensibles, tantôt insignifiantes, tantôt si importantes que la nervation tegminale de l'une des deux formes sexuelles s'en trouve profondément transformée [1].

L'exemple pris ici de *Disclogamia pilosa* (Walker) (*fig.* 1), d'un dimorphisme sexuel pourtant parmi les moins différenciateurs, montre que les tegmens mâle et femelle seraient, selon les critères de la Paléoentomologie, séparés dans des entités systématiques différentes.

Aucun dimorphisme sexuel n'avait encore été signalé chez des Blattes ante-tertiaires. Il semblait donc propre aux Blattaires de familles actuelles et corrélative, en grande partie, d'une position en fin de lignée.

L'analyse critique des ailes d'un même gisement et la répétition de mêmes associations singulières dans des gisements différents permettent de conclure maintenant à l'existence d'un *dimorphisme sexuel, chez les Blattes, dès le Westphalien.*

En divers gîtes du Houiller supérieur, se rencontrent, en association, des tegmens de Blattides identiques en nervation — aux variations individuelles près — mais fort dissemblables par la morphologie. C'est le cas du genre *Phylomylacris* Pruv. du Westphalien supérieur, homogène par la structure nervuraire et réunissant deux types de tegmens, les uns longs, les autres brefs dont la correspondance nervuraire étroite ne permettait pas de disjonction générique d'après ces différences morphologiques qui furent attribuées à des séries spécifiques parallèles [2]. D'autres Hémimylacrides (*Soomylacris* et *alt.*) illustrent des faits analogues.

La répétition en des gisements synchroniques de cette constante association de deux types tegminaux, différents par la forme mais comparables par la nervation (parfois jusqu'au détail) amène à considérer que

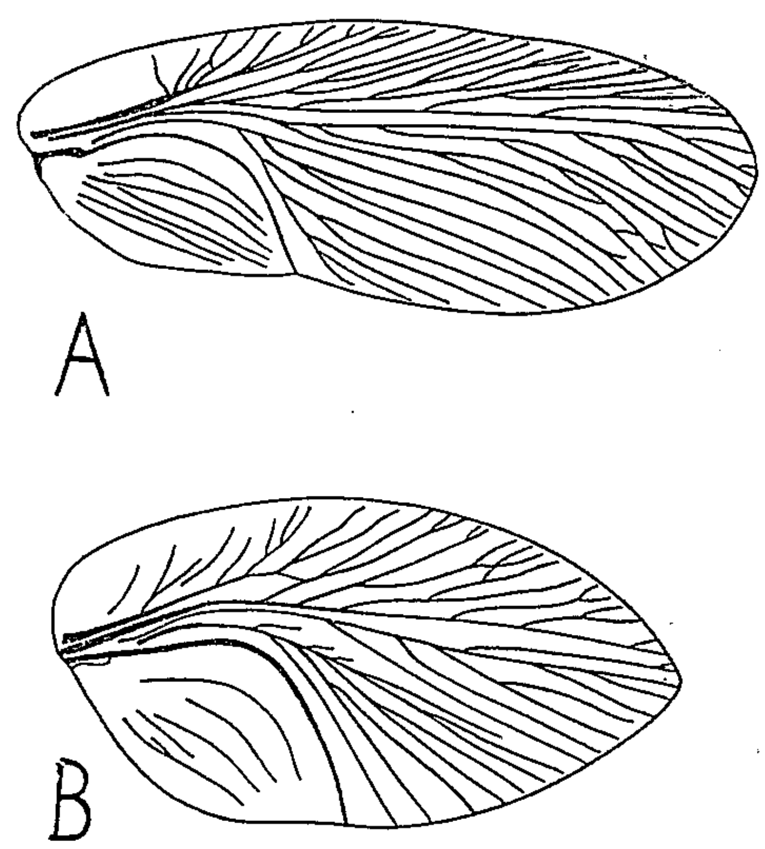


Fig. 1. — Dimorphisme sexuel tegminal de *Disclogamia pilosa* (Walker) (POLYPHAGIDÆ). Actuel; Sumatra (d'après Rehn). (Tegmen mâle *en haut*.)

ces modifications formelles résultent, non d'évolutions parallèles curieusement répétées mais du dimorphisme sexuel (*fig.* 2).

Les dissemblances morphologiques masquant les analogies nervuraires, conduisent souvent à distinguer systématiquement des formes qui, en

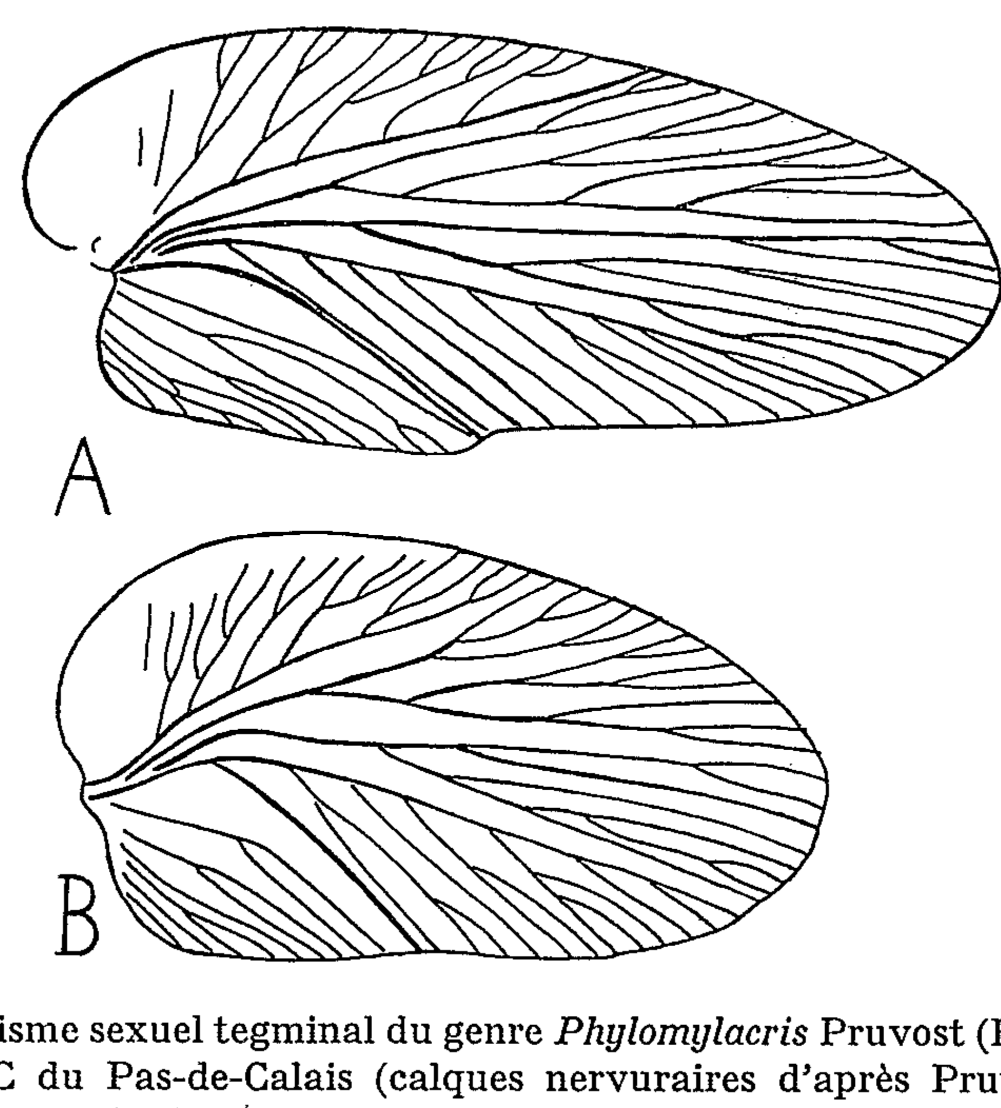


Fig. 2. — Dimorphisme sexuel tegminal du genre *Phylomylacris* Pruvost (HEMIMYLACRIDÆ). Westphalien C du Pas-de-Calais (calques nervuraires d'après Pruvost) (G × 3). A, *P. villeti* Pruv.; B, *P. chailleti* Pruv.

toute probabilité, ne sont que des dimorphes sexuels. C'est, semble-t-il, le cas des *Orthomylacris* Handl. du groupe *analis* et des *Phthinomylacris* Handl. du groupe *medialis* ([3]) réunis dans la couche E du Pensylvanien de Port Griffith (Pensylvanie). Ce dimorphisme des Mylacridiens prolonge celui des Héminylacridiens.

Valongala Laur. ([4]) et *Stephanomylacris* Teix. ([5]) (*fig.* 3) constituent une association singulière, à première vue, en ce qu'il s'agit de Blattaires en fin de rameau archimylacridien et présentant caractères « exagérés » (*cf.* courbure du clavus, extension sous-costale). Mais, ce particularisme se retrouvant, à la fois, chez des ailes normales (*Valongala*) et brachyptères

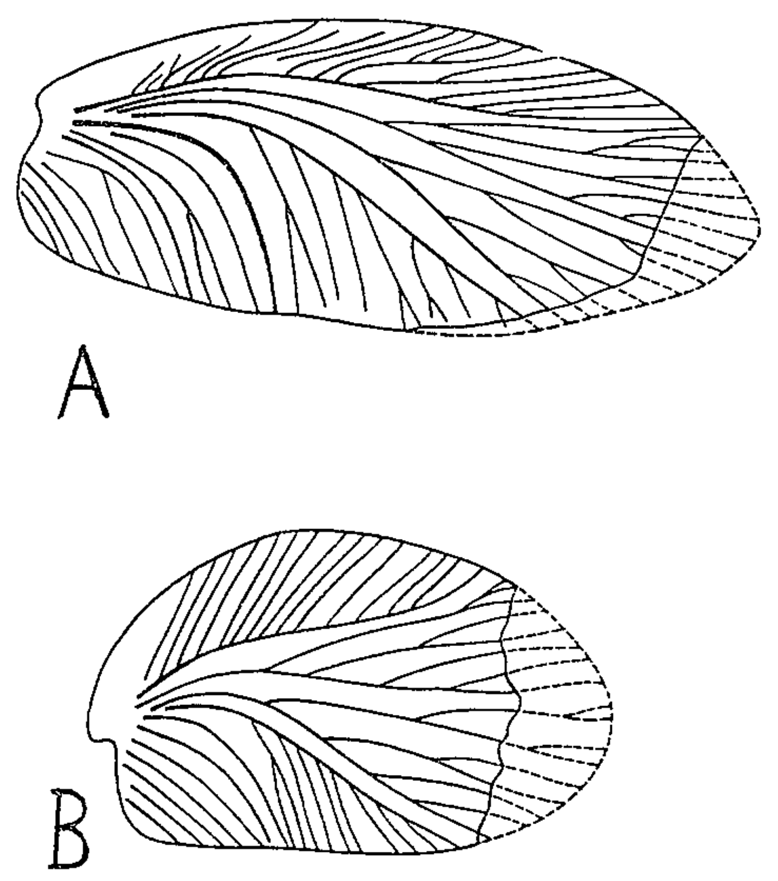


Fig. 3. — Dimorphisme sexuel tegminal du groupe *Valongala* Laur. *Stephanomylacris* Teix. (ARCHIMYLACRIDÆ). Stéphanien de Saint-Éloy-les-Mines (G × 2).
A, *Valongala teixeirai* Laur.; B, *Stephanomylacris occidentalis* Laur.
Les deux ailes présentées illustrent l'importance possible de variations nervuraires individuelles qui viennent masquer les rapports et les affinités.

(*Stephanomylacris*) et cette coexistence se répétant dans des gîtes synchroniques du Stéphanien (Saint-Eloy, France; Bas-Douro, Portugal), il est difficile d'attribuer cette constance à des facteurs phylétiques et à des évolutions parallèles et synchroniques de deux lignées à nervation également aberrante. Ici encore, le dimorphisme sexuel est explicatif.

L'entomofaune houillère fournit bien d'autres exemples.

Stades extrêmes, le microptérisme et l'aptérisme d'origine sexuelle paraissent avoir existé chez les Blattes carbonifères. C'est sans doute, en ce sens, qu'il convient d'interpréter certaines petites ailes de *Barroisiblatta* Pruv. et *Grypoblattina* Pruv. (Westphalien C) ([6]). Quelques-unes à nervures ondulées semblent larvaires mais d'autres à nervation assurée seraient adultes et microptères. La ressemblance des unes et des autres et leur confusion générique s'expliquent par l'origine néoténique des

réductions alaires sexuelles. Le microptérisme et l'aptérisme nous apparaissent plus rares, sans doute parce qu'ils échappent facilement à la fossilisation.

Nos conclusions relatives au dimorphisme sexuel alaire ne peuvent être que minimales. En effet, par suite des facteurs taphonomiques et de la nature heuristique des récoltes, les deux dimorphes d'une espèce ne nous parviennent pas forcément. D'un autre côté, les variations nervuraires individuelles se superposant aux changements sexuels peuvent gêner le rapprochement de deux dimorphes. La confrontation sera moins stricte (*fig.* 3). Enfin, la différenciation des nervations mâle et femelle peut être trop peu accusée pour que le dimorphisme soit évident, et les écarts seront rapportés à la variation individuelle ou spécifique. Par contre, les dissemblances nervuraires peuvent être trop grandes pour autoriser, *a priori*, un rapprochement. La faune vivante de Blattes offre toutes les transitions entre les cas extrêmes ([1]). Il devait en être de même au Carbonifère.

Le dimorphisme sexuel semble fréquent chez les Blattaires westphalo-stéphaniens. Surtout net dans la série mylacride (Hémimylacridiens et Mylacridiens), il paraît plus rare chez les archaïques Archimylacrides. Il ne peut pas encore être signalé chez les Poro-mésoblattinides primaires et mésozoïques, mais (*vide ante*) les états extrêmes (microptères, aptères) possibles peuvent faire défaut à notre documentation paléontologique, ou la différenciation n'être que mal apparente.

Exagérant la diversification taxonomique, le dimorphisme sexuel alaire contribue aux difficultés de l'étude des Blattes fossiles.

(*) Séane du 18 novembre 1963.

([1]) J. W. H. Rehn, *Mém. Amer. Ent. Soc.*, n° 14, 1951, 134 pages, 5 figures, 13 planches,

([2]) P. Pruvost, *Faune continentale terrain houiller Nord France* (*Gites Min.*, 1919. p. 173-182, *pl.* XI, *fig.* 7 et suiv.; *pl.* XII, *fig.* 1 à 6).

([3]) A. Handlirsch, *Fossilen Insekten*, 1906-1908, p. 261, *pl.* XXVII, *fig.* 18; p. 266, *pl.* XXVIII, *fig.* 2.

([4]) *nov. gen.* Génotype : *Phyloblatta rosasi* Teix, 1939.

([5]) C. Teixeira, *Ann. Fac. Ciências Porto*, 1939, p. 17. Le genre, d'abord classé hémimylacridien a été reconnu (D. Laurentiaux, *Thèse*, Paris, 1959) archimymacride.

([6]) P. Pruvost, *loc. cit.*, p. 173-182.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Reims.*)

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Sur la genèse et la morphologie de l'éclat préhistorique.* Note (*) de M. **Franck Bourdier**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les phénomènes physiques qui conditionnent le cheminement des fractures dans les solides à cassure conchoïdale, encore mal connus, laissent pressentir, cependant, une explication de la curieuse *règle du biseau* qu'il faut suivre pour détacher un éclat typique. Près du point de frappe d'un éclat, se produit une dissymétrie qui semble liée à l'orientation du choc; si une telle orientation pouvait être déterminée, elle apporterait de nouveaux éléments au problème de l'ambidextrie de l'homme paléolithique.

Depuis un siècle, beaucoup de préhistoriens se sont complu à tailler par éclats le silex, ou autres solides à cassure conchoïdale. Mais, à de rares exceptions près (1), ils se sont peu souciés des conditions physiques déterminant le départ et la morphologie de l'éclat. Dans ce domaine, nos observations ont surtout porté sur des éclats de verre blanc qui, sans différer sensiblement de ceux en silex, montrent mieux les structures fines des surfaces de rupture et permettent d'apercevoir les fissurations internes. Depuis une dizaine d'années, de très nombreux travaux ont été consacrés à la fracture du verre (2); obéissant à un souci d'application industrielle peut-être prématuré, ces travaux se sont généralement limités à l'étude du verre en plaques. Si le mode exact de progression des fractures reste discuté, bien des faits semblent montrer le rôle des ondes réfléchies à partir des surfaces libres dans la formation de certaines de ces fractures.

Considérons un bloc de matière première, le *nucléus* des préhistoriens; dans sa forme géométriquement la plus simple, il peut être représenté par un cône (coupe, *fig.* 1) ayant une *face de frappe* plane et une *face d'enlèvement* incurvée, dont la jonction détermine l'*arête externe*. Un choc vertical (ou sub-vertical) d'une bille d'acier, porté vers le centre de la face de frappe, provoque des fissurations en anneau qui se prolongent, en profondeur, par une surface de fracture, le *conoïde*; en général, ce conoïde présente des ruptures de pente ou gradins, plus ou moins concentriques (coupe, *fig.* 1 *a*; plan, *fig.* 4 *a*). Si le choc est porté obliquement, perpendiculairement à sa direction se développe seulement un *hémiconoïde* (*fig.* 1 *b* et 4 *b*).

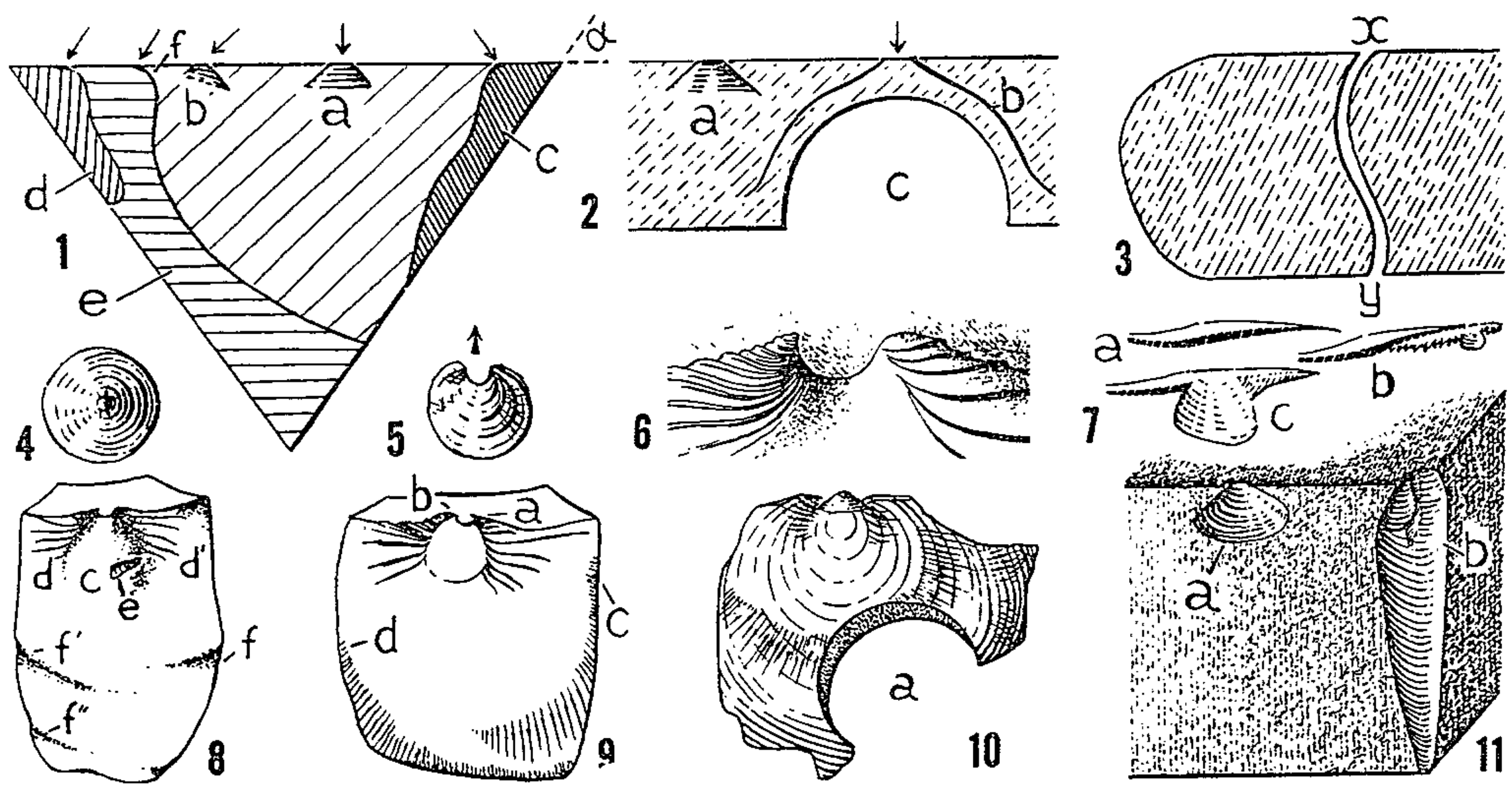
Même avec des chocs violents, le conoïde ou l'hémiconoïde atteignent rarement une surface de 1 cm^2; par contre, un choc léger au-dessus d'une cavité hémisphérique (coupe, *fig.* 2 *b*) nous a permis d'obtenir un conoïde de plus de 20 cm^2, dont la propagation a peut-être été favorisée par des retours d'ondes à partir de la surface de la cavité. De même, un léger choc oblique, à faible distance de l'arête externe, détermine la for-

mation d'un vaste hémiconoïde; s'il atteint les faces libres du nucléus, une partie de celui-ci se détache, constituant l'*éclat* (*fig.* 1 *c*) d'une morphologie bien caractéristique (*fig.* 8 et 9); en règle générale, de tels éclats ne peuvent être détachés que si l'angle de l'arête externe (*fig.* 1 α), au voisinage de laquelle le choc a été donné, est inférieur à 90°; nous proposons d'appeler cette règle : *règle du biseau*; vue en Angleterre par H. Warren [3] et D. F. W. Baden-Powel [4], elle s'explique probablement par la réflexion des phénomènes vibratoires dans la zone même de progression du front de fracture; celui-ci tend alors à cheminer un certain temps parallèlement à la face d'éclatement du nucléus. Pour un angle de 90°, un choc sur l'arête (facile à réaliser avec un percuteur cylindrique, taille dite au gourdin) donne généralement des éclats d'une morphologie un peu particulière, en écaille ou en lame (*fig.* 11 *a* et *b*). Si l'angle dépasse 90°, peut-être par suite d'une réflexion des phénomènes vibratoires dans une direction non favorable, la fracture exige des chocs très violents et se fait dans des directions imprévisibles : il n'y a plus *taille* mais *brisure*.

Le rôle primordial des phénomènes vibratoires est mis en évidence par les ruptures sans choc direct, que je propose d'appeler *claquages* : un rognon de silex en forme de miche étant tenu en main dans sa partie médiane, des chocs répétés à une de ses extrémités provoquent souvent à l'autre un claquage à surface ondée (*fig.* 3, *x*-*y*). La taille d'objets longs et minces détermine souvent des claquages; ceux-ci semblent moins fréquents si l'objet est recouvert d'une pellicule d'eau ou d'un enduit (sang, graisse, argile); d'autre part, les surfaces de rupture donnent l'impression de s'étendre plus largement lorsque la surface d'enlèvement du nucléus est appuyée sur le sol ou tenue serrée entre les mains.

Un éclat typique présente une face d'enlèvement ou *face externe* et une *face de frappe* qui préexistaient sur le nucléus, plus une *face de fracture* ou *face interne* (*fig.* 8). La face interne, qui se raccorde généralement à la face externe par un bord tranchant, présente, de part et d'autre d'un hémiconoïde ou *bulbe* renflé (*c*), des « *ailés* » (*d* et *d'*) souvent amincies par des départs d'esquilles au moment du choc; ces départs sont faciles à démontrer en remettant l'éclat à sa place primitive sur le nucléus. De fréquentes ondulations, d'origine incertaine (*fig.* 8, *f*, *f'*, *f''*), sont souvent plus régulières et nombreuses sur les écailles minces et certaines lames (*fig.* 10 et 11). Des *franges de striations* apparaissent presque toujours sur les éclats de verre et parfois sur ceux en silex; ces striations, de trois types principaux : *striules*, *plumules*, *écaillules* (*fig.* 7, *a*, *c*, *b*), semblent résulter de « fauchages » alternatifs (*fig.* 9, de *a* à *b*, de *b* à *c*, etc.) dont la direction est parfois indiquée par la courbure des ondulations des écaillules. Celles-ci se développent largement lorsqu'elles fauchent le bulbe (*fig.* 8 *e*) et peuvent même le faire disparaître presque totalement sur certaines lames; les préhistoriens nomment souvent ces grandes

écaillules bulbaires stigmates ou esquilles. La figure 9 montre que la présence d'une cavité cylindrique (en *a*) ne modifie pas sensiblement le développement des ondulations et des stries, du moins lorsque cette cavité est recoupée perpendiculairement. Des empreintes à la plastiline (*fig.* 6, grossissement 4) montrent que la première série de stries (*fig.* 9 *a*) débute en pointe et la deuxième (*b*) en « terrasse »; cette dissymétrie pourrait indiquer une obliquité du choc porté de haut en bas, soit vers la droite, soit vers la gauche de l'opérateur. S'il en est bien ainsi, dans certains cas favorables (grands ateliers de taille d'éclats) on pourra établir si la main droite (mouvement de gauche à droite) était employée de façon préférentielle pour manier le percuteur, problème de paléo-physiologie aussi intéressant que contreversé.



Des chocs violents, assez éloignés de l'arête externe, peuvent produire des éclats à face interne non plus convexe mais concave; ce sont les *éclats concaves* ou outrepassés (*fig.* 1 *e*). Dans l'*éclat mousse*, dit aussi à charnière, un mouvement en retour du front de rupture détermine un bord inférieur arrondi (*fig.* 1 *d*); de tels éclats, souvent inutilisables, sont fréquents lorsque le nucléus porte de profondes empreintes de bulbes (*creux bulbaires*) qui déterminent des *corniches* (*fig.* 1 *f*); notons que la présence d'un creux bulbaire sur la face externe d'un éclat, accroît la dimension du bulbe sur la face opposée (*fig.* 1 *e*), le front de fracture tendant à se maintenir parallèle à la face externe. Pour pouvoir faire de bons enlèvements sur un nucléus déjà usagé, les hommes préhistoriques enlevaient très habilement sa partie supérieure par le détachement d'une *tablette de ravivage*.

Pour conclure, souhaitons que des recherches nouvelles sur les modalités de fracture des corps à cassure conchoïdale puisse permettre de mieux établir les bases de la technologie préhistorique. L'intérêt de cette tech-

nologie dépasse le domaine de l'archéologue, car l'esprit humain, lentement modelé au cours des millénaires du Paléolithique, doit certainement beaucoup de son originalité, peut-être un certain sens du rationnel, aux pratiques artisanales des premiers hommes (5).

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) L. PFEIFFER, *Die Steinzeitliche Technik*, 340 pages, 279 figures, Iéna, 1912; L. VERTÈS, *Acta Archeol. Acad. Scient. Hungaricæ*, 11, 1959, p. 1-4, 7 figures.

(2) Mentionnons particulièrement les travaux de H. Wallener, A. Smekal, H. Schardin et, en France, de P. Acloque. On trouvera de nombreuses références dans les publications suivantes : B. L. AVERBACH, *Fracture. Proceed. of an Internat. Conference on... fracture...*, Chapman et Hall, Londres, 1959, 646 pages; *Symposium sur la résistance mécanique du verre*, Florence, 1961, *public. de l'Union Scient. continent. du verre*, 1962; P. ACLOQUE, *Silicates industriels*, nos 7-8, 1963, p. 3-11, 17 références.

(3) *Roy. Anthrop. Instit. of Great Brit.*, 44, 1914, p. 412-451.

(4) *Proceed. Prehist. Soc.*, nouv. série, 15, 1949, p. 38-41, 4 figures.

(5) F. BOURDIER, *Revue de Synthèse*, 32-33, 1953, p. 6-16.

PALÉOBOTANIQUE. — *Sur la découverte de fossiles dans les formations à lignite d'Arjuzanx (Landes) et leur signification stratigraphique.* Note (*) de MM. **Jean Huard** et **René Lavocat**, présentée par M. Roger Heim.

L'âge du lignite des Landes et des formations sus-jacentes peut être précisé grâce à la découverte récente de restes végétaux en excellent état de conservation et d'une mandibule de Mammifère.

Depuis 1960 l'Électricité de France a entrepris à Arjuzanx (près de Morcenx, Landes) l'exploitation d'un important gisement de lignite destiné à alimenter une nouvelle centrale thermique [1]. L'exploitation à ciel ouvert de la couche de lignite épaisse de 4 m environ nécessite l'enlèvement d'une vingtaine de mètres de morts-terrains (argileux ou plus ou moins sableux). Les importants travaux d'extraction ont permis à l'un d'entre nous (J. H.) d'effectuer depuis trois ans, grâce aux grandes facilités accordées par l'Électricité de France, des recherches portant sur l'ensemble des macro- et microfossiles, principalement végétaux, contenus dans ces formations.

Ces recherches ont amené la découverte, en plus des restes habituels aux lignites (pollens, cuticules et bois), de toute une flore conservée dans des niveaux sableux et sablo-argileux situés à 2 m environ au-dessus de la couche de lignite, soit à une altitude absolue de 50 m.

Le tamisage des sables a déjà révélé plus de 2 000 fruits, graines, cônes de Gymnospermes, ainsi qu'une mandibule de Mammifère. Des niveaux plus argileux ont livré 1200 feuilles et fragments de feuilles en très bon état de conservation.

Avant la découverte de ces fossiles, diverses opinions avaient été émises concernant l'âge de ces couches à lignite. La carte géologique (feuille Mont-de-Marsan) les attribuait au Pliocène. En 1951 M. Vigneaux [2] admettait pour les lignites, à la suite de l'étude de plusieurs forages effectués dans la région, un âge pleistocène moyen. Plus récemment H. Enjalbert [3] a estimé pouvoir rattacher à un même système d'épandage les divers gisements de lignite des Landes, qu'il a séparé en deux groupes : l'un, dont fait partie Arjuzanx, attribué au Pontien, l'autre, auquel se rattacherait Hostens (Gironde) [3], au Pliocène. Ces âges sont donnés principalement par comparaison avec Orignac (près des Pyrénées), où « les fossiles recueillis donnent au dépôt un âge pontien, tout au plus pliocène ancien ».

La découverte de fossiles à Arjuzanx permet maintenant de dater ce gisement directement, donc avec plus de sécurité. Dès à présent on est amené par ces fossiles à conclure, avec une haute probabilité, à un âge miocène, et vraisemblablement antérieur au Pontien.

En effet, la mandibule étudiée par l'un d'entre nous (R. L.) appartient à un petit ruminant du genre *Dorcatherium* connu en Europe du Burdigalien au Pontien.

D'autre part un premier examen des restes végétaux laisse prévoir une assez grande richesse de formes et semble indiquer pour ceux-ci un âge pré-pontien :

— feuilles de *Cinnamomum* (environ 200, soit le sixième de la collection) dont la grande abondance est en général caractéristique du Miocène;

— nombreux cônes femelles de Taxodiacées et de *Pinus*;

— feuilles de Cupressacées (deux genres au moins), *Pinus*, *Castanea*, *Quercus*, *Acer*, *Viscum*, etc.;

— fruits de *Quercus*, *Acer* (deux espèces), *Carya*, *Pterocarya*, etc.;

— graines de *Vitis*, Composées, Ombellifères, etc.;

— restes de mousses, champignons parasites de feuilles.

Cette flore d'Arjuzanx est comparable aux flores miocènes d'Auvergne décrites par P. Grangeon (4) sans toutefois leur être parfaitement identique. On y retrouve des genres communs, parmi lesquels *Cinnamomum* apparu au Crétacé (Cénomanien) et présent pendant la plus grande partie du Tertiaire; ce genre a complètement disparu d'Auvergne au Pontien, mais il est encore cité dans la fosse rhodanienne au Plaisancien et dans le golfe de Barcelone à l'Astien.

Dans le cas d'Arjuzanx, après cette étude préliminaire, la diversité des formes de *Cinnamomum* et leur grand nombre laisse pressentir pour les niveaux argileux fossilifères un âge plus ancien que le Pontien. Cet âge est valable *a fortiori* pour le lignite sous-jacent.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) J. GALAND, *Le Génie civil*, 137, n° 22, 1960, p. 470-475.

(2) M. VIGNEAUX, *Soc. Hist. nat. de Toulouse*, 86, nos 3-4, 1951, p. 389-399, 2 figures.

(3) H. ENJALBERT, *Les Pays aquitains*. I, *Bordeaux*, 1960, 619 pages.

(4) P. GRANGEON, *Mém. Soc. Hist. nat. Auvergne*, 6, 1958, 227 pages, 50 planches.

(5) Étude paléobotanique également en cours (J. H.).

(*Laboratoires de Palynologie et de Paléobotanique,*
Laboratoire de Paléontologie
du Muséum d'Histoire naturelle de Paris.)

MICROPALÉONTOLOGIE. — Pylentonema, *nouveau genre de Radiolaire du Viséen : Sphaerellaire ou Nassellaire* ? Note (*) de M. **Georges Deflandre**, présentée par M. Jean Piveteau.

Réunissant les caractères externes d'une coque de Nassellaire-Cyrtellaire (*cephalis* cornu, ouverture avec podome) aux caractères internes d'un Sphærellaire-Périaxoplastidié (système fibrillaire rayonnant), *Pylentonema* n. g. se présente comme le premier terme d'une lignée allant du genre *Cyrtisphæronemium* Defl. au genre *Archocyrtium* Defl. et englobant plusieurs types encore inédits. La famille des *Pylentonemidæ* n. f., isolée dans les *Nassellaria-Cyrtellaria*, rassemble ces Radiolaires fossiles du Carbonifère inférieur.

En 1953 ([1]), j'ai insisté sur l'importance : 1° du déroulement de l'ontogenèse; 2° de la structure interne (trabécules, spicules) des coques de Radiolaires. Évolution, phylogénie et systématique doivent reposer tout autant sur ceux-ci que sur la morphologie des coques adultes et sur la cytologie de la cellule.

Pour ce qui regarde les trabécules internes et leur interprétation comme spicules initiaux (aussi bien ontogénétiquement que phylogénétiquement) j'ai manifesté quelque hésitation et émis (*loc. cit.*, p. 404) des objections tirées de leur aspect grêle tant chez les Radiolaires vivants que fossiles.

A. Hollande et M. Enjumet ([2]) ont, depuis, apporté la démonstration que, pour si ténues qu'elles soient, ces fibrilles, quand elles existent, sont à l'origine de la construction du squelette des Sphærellaires-Sphæroïdés. Les nombreuses formes analogues du Carbonifère, pourvues de trabécules internes, dont j'ai signalé l'existence dès 1953, ne sauraient échapper à cette règle. Il y a là, de plus, un argument de valeur appuyant les vues hypothétiques de Popofsky sur la phylogenèse des Sphærellaires qui tirent leur origine d'un spicule tétraxone.

C'est d'un semblable spicule que Popofsky fait dériver les Nassellaires, d'une manière très différente, il est vrai, dont j'ai exposé les grandes lignes classiquement admises. Rien, dans ce qui était connu, ne venait à l'encontre de cette notion de l'indépendance phylogénétique précoce de ces deux grandes lignées, Sphærellaires et Nassellaires. Hollande et Enjumet (*loc. cit.*, p. 78) reconnaissent cependant que, cytologiquement, les Nassellaires sont très proches d'un groupe de Sphærellaires qu'ils distinguent sous le nom de Périaxoplastidiés. Ils admettent une certaine parenté entre ces deux groupes de Radiolaires mais, pour eux, la comparaison entre Nassellaires et Périaxoplastidiés « n'implique évidemment pas l'existence de liens phylétiques directs... ».

L'extraordinaire faune des Radiolaires viséens de la Montagne Noire, que je n'ai malheureusement fait connaître encore que très fragmentairement, compte des types qui paraissent faciles à classer dans les Nassellaires-Cyrtellaires (genres *Archocyrtium* Defl., *Popofskyellum* Defl.,

Tuscaritellum n. g. etc.). Mais il en est, comme *Cyrtisphæronemium* Defl., *Cyrtisphæractenium* Defl. ([3]) qui, avec leur gros *cephalis* sphérique, ressemblent fort, sous certains angles, à des Sphærellaires, bien qu'ils soient schématiquement des Cyrtellaires par leur symétrie axiale et par leur podome ([4]) complexe bien caractérisé.

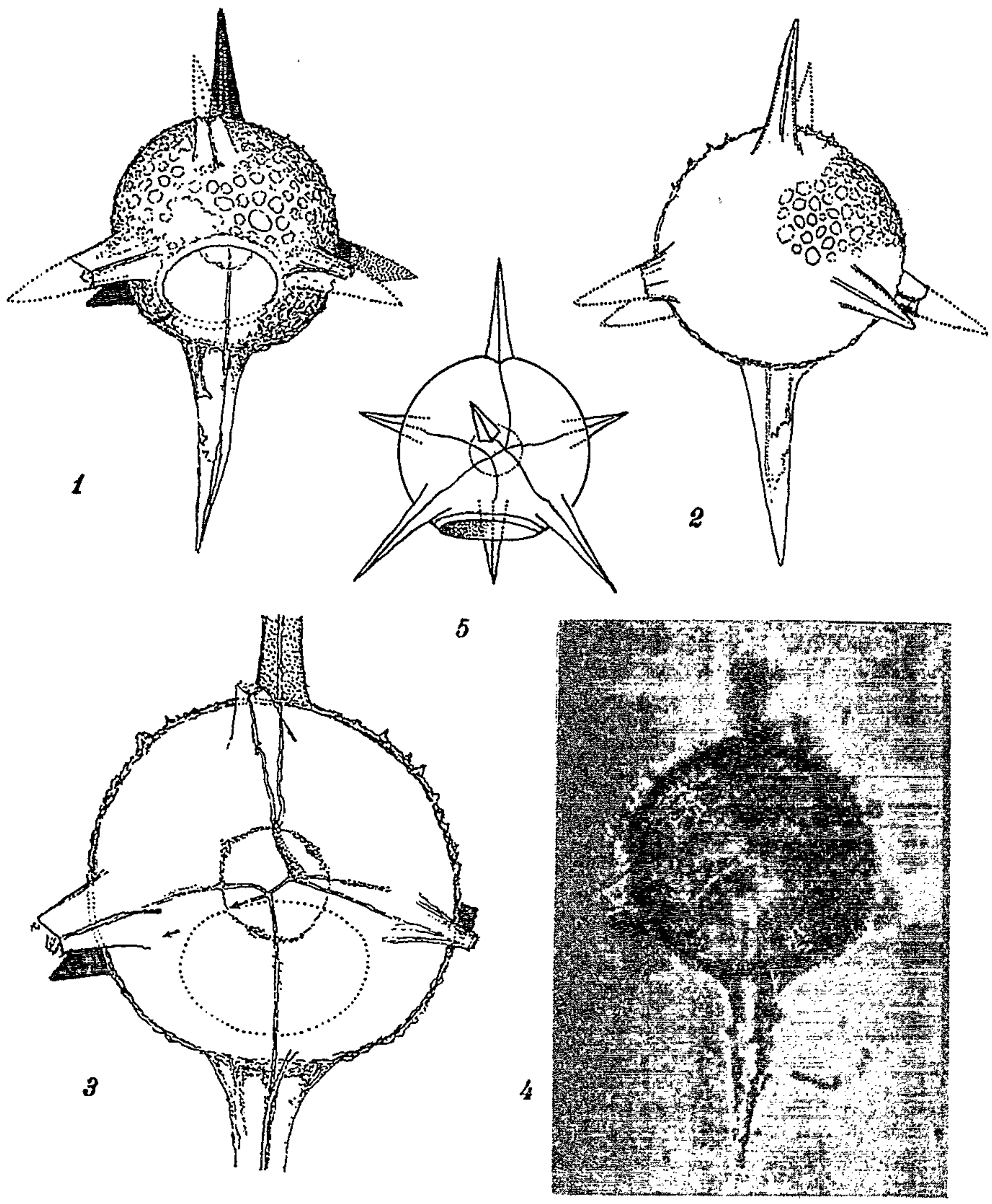


Fig. 1 à 5. — *Pylentonema* n. g. *antiqua* (Defl.). Holotype, Viséen de Cabrières, Hérault. 1 et 2, vues des deux faces; 3, coupe montrant la structure interne; 4, microphotographie du même holotype; 5, reconstruction schématique de l'organisation (*fig.* 1, 2 et 4 : G × 260 env.; *fig.* 3 : G × 400 env.; *fig.* 5 : G × 200 env.).

Non moins énigmatique est le nouveau genre *Pylentonema*, qui a pour type une espèce nommée provisoirement *Acanthopyle antiqua* Defl. [([3]), p. 216, pl. I, *fig.* 14].

On trouve ici une coque sphérique (*fig.* 1 à 5) entièrement perforée, portant sept cornes tricostulées : trois sont disposées autour d'une large

ouverture circulaire à bord épaissi et les quatre autres réparties sur la sphère. Le podome est ainsi constitué par le bourrelet marginal de l'ouverture et les trois cornes divergentes. A l'intérieur est conservé un système fibrillaire siliceux (5) constitué par une courte baguette centrale des extrémités de laquelle partent, d'un côté trois, de l'autre quatre trabécules rejoignant les cornes. De plus, un cercle de trabécules semble correspondre à une petite sphère à paroi très mince, pelliculaire (incomplètement préservée) entourant la partie centrale de ce système.

Considérée seule, la coque se classe dans les Nassellaires-Cyrtellaires (6), auprès de *Tripilidium*, *Tripodiscium* ou *Tripodiscus*, qui ont le même podome mais une seule ou pas de corne sur la coque (*cephalis*).

L'ensemble des trabécules (système fibrillaire), lui, est en tous points semblable à celui qui est connu chez divers Sphærellaires actuels et fossiles. Il s'identifie avec celui des Périaxoplastidiés vivants étudiés par Hollande et Enjumet.

Cette dualité dans l'organisation de *Pylentonema* m'apparaît extrêmement significative. A mes yeux, elle représente, non la voie, mais une des voies de l'évolution ayant relié les types « Sphærellaire » et « Cyrtellaire ». Dans cette interprétation, qui est plus qu'une hypothèse, *Pylentonema*, issu d'un Sphærellaire à squelette de Périaxoplastidié, comme *Centrolonche* (7), constitue la souche d'une lignée de Nassellaires-Cyrtellaires possédant un système fibrillaire analogue au sien.

Cette lignée est connue : des deux genres cités plus haut, l'un, *Cyrtisphæronemium* possède justement un tel système (moins les trabécules imitant une microsphère) et l'autre, *Cyrtisphæractenium*, en conserve souvent des vestiges. Tous deux possèdent un podome beaucoup plus complexe et, de ce fait, une allure de Cyrtellaire encore plus frappante [*cf.* (3), *pl.* I, *fig.* 18 et 19]. D'autres espèces inédites, appartenant à des genres nouveaux, montrent aussi, çà et là, des tronçons de fibrilles, toujours dirigés vers le centre de la coque. Et si certaines séries d'individus, dans plusieurs espèces d'*Archocyrtium* n'ont absolument aucune trace de fibrilles, il m'a suffi de voir un spécimen de ce genre en possédant d'indubitables pour constater le manque de signification du critère négatif.

Tout ceci m'amène à conclure à la nécessité de grouper dans une famille spéciale, les Pylentonémidés (8), ces Radiolaires ayant acquis la physionomie des Cyrtellaires, tout en conservant, au moins au début, les structures fibrillaires internes propres aux Sphærellaires Périaxoplastidiés.

Considérant l'apparition conjointe d'une ouverture et d'un podome comme marquant une étape décisive de l'évolution, je situe cette famille dans les Cyrtellaires, où elle occupe une place à part (9).

Cette lignée est-elle éteinte ? Certains Sphærellaires à pylome de la faune actuelle (*Sphæropylida*) ont-ils des rapports avec elle et a-t-elle, chez les Cyrtellaires vivants, des descendants directs ? Je ne puis, présentement, répondre à ces questions.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) *Radiolaires fossiles* in P.-P. GRASSÉ, *Traité de Zoologie*, I, 2, 1953, p. 389-433.

(2) *Cytologie, évolution et systématique des Sphæroïdés (Radiolaires)* (*Arch. Muséum*, Paris, 7e série, 7, 1960, 134 pages, 64 planches).

(3) *Rev. Micropal.*, 2, 1960, p. 212-218, 1 planche.

(4) Podome : terme introduit ici pour ce qui constitue le « pied » de la coque de nombreux Radiolaires orientés verticalement. Le podome comprend l'ensemble des apophyses *sensu lato* (branches, pieds, cornes, épines, etc.) et des structures différenciées entourant l'ouverture (bouche, orifice buccal, pylome). Par extension, c'est l'ensemble des structures en relation avec cette ouverture (même diaphragmée), soit par leur origine (actines du spicule initial), soit par leur position. Le podome est indifférencié lorsque la paroi de la coque est simplement tranchée au bord de l'ouverture. On devra éviter désormais l'expression « trépied à deux ou *n* branches », le mot trépied n'étant utilisé que dans son sens propre.

(5) Malgré sa ténuité, il est quartzifié comme le reste du squelette, originellement d'opale.

(6) Je discuterai ailleurs des affinités possibles avec la famille des *Sphæropylida* Dreyer, à laquelle j'avais cru devoir rattacher tout d'abord le type étudié.

(7) La structure du complexe nucléo-axoplastique et la disposition du faisceau cytoplasmique axoflagellaire des Périaxoplastidiés font penser à leur influence possible dans l'induction des phénomènes ayant présidé à l'apparition du pylome.

(8) *Pylentonemidæ* fam. nov. Radiolaires à coque sphérique perforée, avec un orifice buccal pourvu d'un podome plus ou moins complexe, et munie d'un système de fibrilles internes allant du centre aux cornes. Genre type : *Pylentonema* Defl. Autres genres : *Cyrtisphæronemium* Defl., *Cyrtisphæractenium* Defl., *Archocyrthium* Defl.

(9) J'expliquerai ultérieurement pourquoi je ne la classe pas dans les Monocyrtides.

(*Laboratoire de Micropaléontologie de l'École Pratique des Hautes Études.*)

VOLCANOLOGIE. — *Fluctuations rapides et importantes de la phase gazeuse éruptive*. Note (*) de MM. **Haroun Tazieff** et **Franco Tonani** présentée, par M. Pierre Pruvost.

La composition des gaz volcaniques n'avait pas encore été analysée d'une façon qui permît de suivre, dans le temps, ni ses variations éventuelles, ni ses rapports avec l'activité éruptive. Les résultats fournis par les méthodes classiques (échantillonnages suivis de dosages au laboratoire ou bien longues analyses sur le terrain avec appareils du type d'Orsat) ne représentent jamais, chacune, que la composition momentanée — de plus isolée de son contexte dynamique — de la phase gazeuse. Les fluctuations rapides dans le temps, indécelables jusqu'ici à cause de la lenteur des méthodes utilisées, ne pouvaient être ni découvertes, ni étudiées en fonction des manifestations éruptives, ni, *a fortiori*, interprétées.

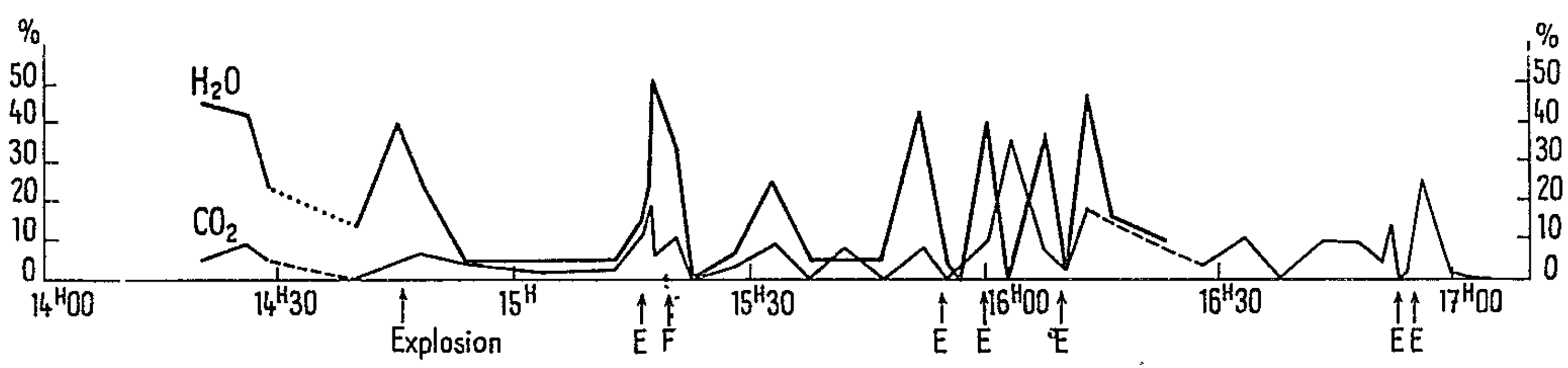
Utilisées pour la première fois en mai 1963 au Stromboli ([1]), une méthode chromatographique nouvelle permet à un seul opérateur d'effectuer en quelques secondes le dosage de l'un ou l'autre des constituants de la phase gazeuse. Sur une même abscisse temps, il est donc permis désormais de porter en ordonnées : les manifestations éruptives observées qualitativement, (par exemple explosions, bruits, effusions de lave, etc.), les données enregistrées d'ordre géophysique (séismes volcaniques, microtremors, etc.) et la teneur d'autant de constituants gazeux qu'il y a d'opérateurs travaillant simultanément.

Mises en évidence en mai, les fluctuations importantes et rapides de la nature des gaz éruptifs ont été confirmées par les auteurs au cours d'une nouvelle mission au même volcan (l'activité permanente de ce dernier en fait un « laboratoire » excellent, quoique d'un séjour moins dénué de certains périls que ne l'est un lac de lave en fusion permanente tel que celui du Niragongo, au Congo). Les variations qui affectent la composition des gaz volcaniques semblent porter sur chacun de leurs constituants; elles atteignent aisément des proportions de 1 à 20 en l'espace de quelques dizaines de secondes.

Au cours d'une série d'analyses qu'il a été possible de poursuivre pendans plusieurs heures d'affilée sur une fumerolle située à l'intérieur de la bouche explosive orientale du volcan, les auteurs ont pu obtenir confirmation du registre élevé des variations de teneur et des relations étroites existant entre ces dernières et les manifestations explosives. Le graphique ci-dessous rend compte de ces faits d'une façon synoptique. (Des circonstances imprévisibles ayant en dernière minute empêché le Docteur Elskens, porteur de la majeure partie des tubes analyseurs, de rejoindre l'expé-

dition, il n'a été possible de doser uniquement que H_2O, 50 analyses; CO_2, 41 analyses et HCl, 6 analyses; H_2S était absent; O_2 et H_2, entre autres constituants importants, n'ont pu être dosés cette fois.)

On remarquera que la teneur moyenne en H_2O est située aux environs de 5 % durant les périodes de calme plus ou moins prolongées; des pics très aigus apparaissent soudainement, nettement en liaison avec les manifestations explosives; ces pics se produisent tantôt immédiatement avant, tantôt immédiatement après la libération brutale des gaz sous pression. Les teneurs nulles en H_2O semblent également liées aux déclenchements explosifs.



La courbe des teneurs en CO_2, quoique moins accusée que celle de l'eau et présentant avec elle des différences secondaires, montre des fluctuations similaires et semblablement liées aux manifestations explosives.

Les seuls dosages de HCl qu'il a été possible de faire montrent que les teneurs en ce corps sont sujettes à des fluctuations du même ordre et, semble-t-il, parallèles à celles des deux constituants fondamentaux dosés jusqu'ici.

L'absence de données sur l'importance et le sens des fluctuations probables de O_2 et de H_2 correspondant aux variations observées pour H_2O (entre autres) ne nous permet pas encore — mais la solution est désormais en vue — de déterminer la nature, chimique ou mécanique, de l'explosion strombolienne.

Conclusions. — Sans vouloir préjuger de l'importance géologique des conclusions qu'il sera possible de tirer d'analyses subcontinues faites de façon systématique sur les différents types de fumerolles volcaniques, au vu des premiers résultats obtenus, on peut dès à présent avancer :

1° que la composition (nature et teneurs) de la phase gazeuse est fonction de l'activité manifestée par le volcan, ses fluctuations suivant de très près celles du cratère;

2° que cette phase gazeuse est extrêmement variable, dans le temps comme dans l'espace, et que sa nature ne peut être estimée d'une façon acceptable, qualitativement et quantitativement, qu'au terme de séries d'analyses subcontinues (ou continues) suffisamment prolongées et poursuivies de façon systématique;

3° que les considérations d'ordre volcanique, magmatologique, pétrographique et géologique, basées sur les analyses antérieures, dont le défaut congénital était d'offrir comme représentatives des valeurs instantanées quelconques de paramètres évidemment variables, devront être repensées entièrement.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) I. ELSKENS, H. TAZIEFF et F. TONANI, *A new method for volcanic gas analyses in the field* (*XIIIth General Assembly, I. G. G. U.*, Berkeley, August 1963).

(*Universités de Bruxelles et de Florence.*)

GLACIOLOGIE. — *Contribution à l'étude structurographique de la glace froide de haute latitude.* Note (*) de M. **Michel Vallon**, transmise par M. Léon Moret.

On a observé sur des névés proglaciaires des dômes de glace formés de cristaux columnaires parfois extrêmement longs dont tous les axes optiques sont horizontaux. Une étude structurale préliminaire de la glace au front du Glacier du Roi montre que les axes optiques sont orientés suivant quatre directions préférentielles formant un losange autour du pôle du plan de schistosité.

Pendant l'été 1963 une expédition du C. N. R. S. a séjourné pendant plus d'un mois dans la région de Ny-Alesund (Spitsberg occidental, environ 78°50′ lat. N). Nous avons pu consacrer une partie de notre séjour à l'étude de quelques particularités pétrographiques et structurales de la glace froide de haute latitude.

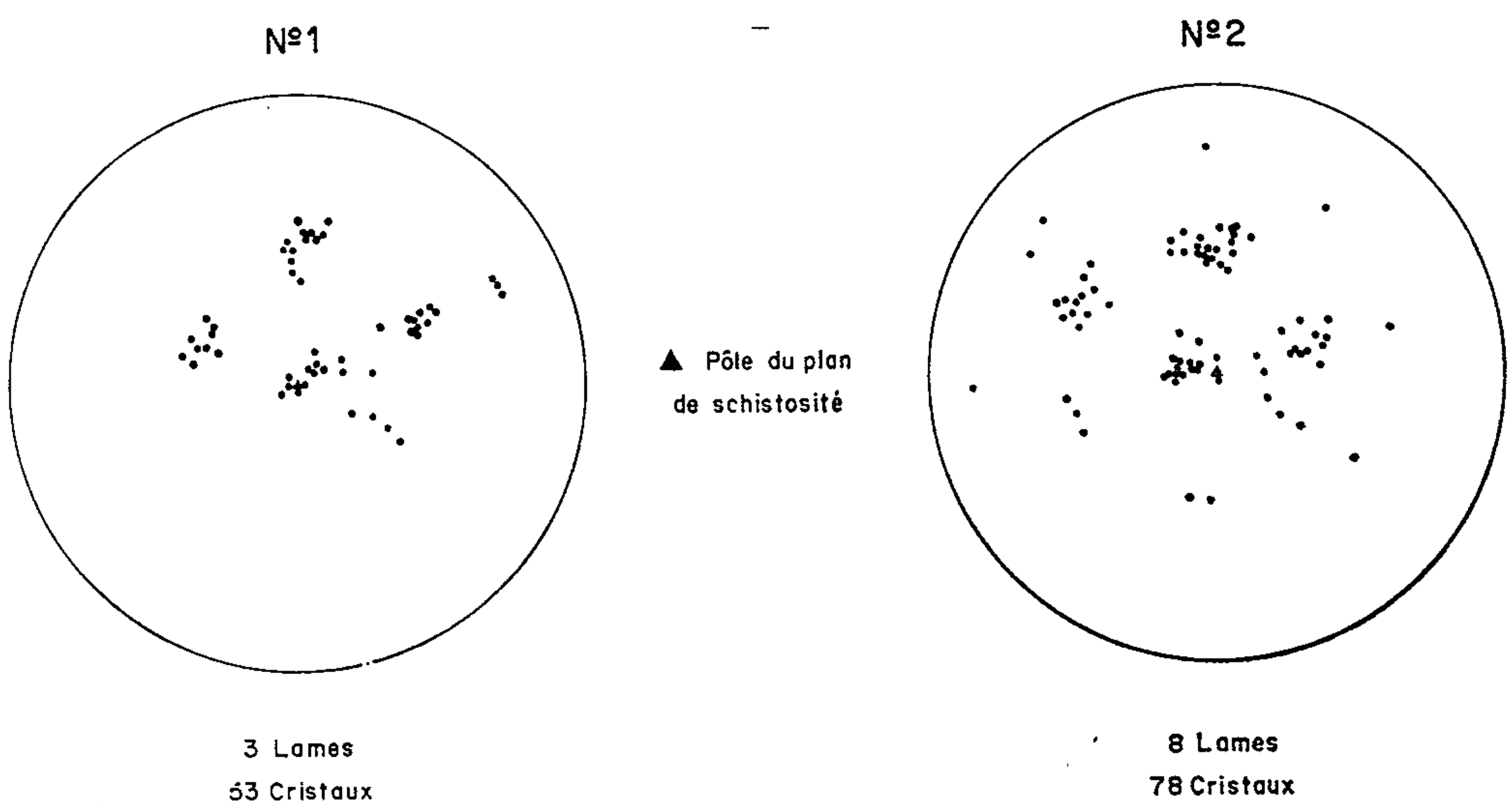
Lentilles de glace columnaire. — Devant le front des petits glaciers du versant nord de la presqu'île de Brögger, dans une zone plate comprise entre les arcs morainiques et les fronts actuels, nous avons observé des plaques de névé de quelques hectares chacune. Bien que se trouvant à environ 250 m au-dessous de la ligne d'équilibre des glaciers, ces plaques semblent permanentes car, au milieu du mois d'août 1963, presqu'à la fin de la période d'ablation, leur épaisseur maximale était encore de 3 ou 4 m. (Des balises d'ablation y ont d'ailleurs été enfouies pour suivre leur évolution.)

On trouve sur ces névés proglaciaires une certain nombre de dômes de glace. Ce sont des boursouflures de 10 à 30 m de diamètre dont le centre culmine entre 0,5 et 1,5 m au-dessus du névé. Ils s'en distinguent aisément par leur aspect beaucoup plus blanc et brillant (étant formés de cristaux de glace plus volumineux, il s'y développe facilement une multitude de fleurs de Tyndall qui miroitent au soleil). Autour du centre des dômes se forme une série de crevasses concentriques provoquant souvent un effondrement, ou du moins un affaissement de la partie centrale. Au front du Midre-Lovenbre, au centre d'un dôme complètement effondré, se trouvait un petit lac circulaire (une quinzaine de mètres de diamètre); devant le Lovenbre Est une bédière recoupait un dôme et avait vidangé un lac (ou une poche d'eau?) et il ne restait plus qu'une grotte d'environ 50 cm de haut. Par contre, les carottages effectués sur un autre dôme dont le centre semblait s'affaisser n'ont pas décelé de cavité.

Tous ces dômes sont formés de cristaux aciculaires de 20 à 90 cm de long, 1 à 5 cm de diamètre disposés verticalement. Les cristaux du centre sont généralement plus longs que ceux des bords, mais la taille du dôme n'influe guère sur la longueur maximale des cristaux (des aiguilles de glace de près d'un mètre de long ont été observées sur un dôme relativement

petit). L'extrémité supérieure des cristaux est généralement pointue, mais il ne s'agit là que du résultat de la fonte préférentielle à la limite des grains. Lorsque cette extrémité est protégée par du névé (à la périphérie des dômes, par exemple), les cristaux forment des colonnes de diamètre sensiblement constant. Que ce soit par l'examen de lames minces sur une platine universelle, entre polaroïds croisés, ou par l'observation des fleurs de Tyndall, toutes les déterminations de la position des axes optiques que nous avons faites (une cinquantaine au total par les deux méthodes) nous amènent à penser que tous les cristaux ont leur axe sénaire horizontal (il ne semble pas y avoir d'orientation préférentielle des axes dans ce plan). Nous n'avons observé aucun cristal dont l'axe optique

GLACIER DU ROI



fasse plus de 4 ou 5 degrés avec l'horizontale (soulignons que la précision des mesures est de l'ordre de grandeur de l'écart maximal observé). Les méthodes optiques ne permettent malheureusement pas de déterminer la direction des axes cristallographiques secondaires et l'agrandissement des fleurs de Tyndall entraînant la disparition de leurs six branches, il nous a été impossible de voir si l'allongement extraordinaire de ces cristaux se faisait parallèlement aux axes de symétrie binaire. Il est néanmoins permis de formuler cette hypothèse, la vitesse de croissance des cristaux de glace étant maximale suivant ces directions.

Rappelons que lors du gel des lacs il se forme des cristaux columnaires à axes optiques horizontaux. Lorsque toute la surface est prise, l'augmentation de volume produite par le gel de l'eau sous-jacente oblige une partie de l'eau à se frayer un passage à travers la couverture. Il se forme alors des dômes de glace; ceux décrits par Cailleux [1] dans la région de Mac Murdo (Antarctique) ont le même aspect que ceux que nous décrivons. Mais la glace de lac est assez différente : les cristaux bien que

très allongés (30 à 50 cm) ne se prolongeant pas à travers toute la couverture. Mugurama et Kikuchi [2] ont observé que la taille des cristaux croissait progressivement en profondeur, ceux-ci se relayant de manière discrète sans qu'on ait une succession de lits d'épaisseur croissante. Or, en général, les dômes des névés proglaciaires de la presqu'île de Brögger n'étaient formés que d'une seule couche de cristaux. (Un carottage a donné deux couches, mais elles étaient nettement séparées, l'extrémité supérieure des cristaux de la couche sous-jacente renfermant de nombreuses bulles sur environ 1 cm. En outre, les cristaux de la couche inférieure étaient deux fois plus courts.) D'autre part, les dômes de glace que nous avons observés ne se trouvaient pas sur des lacs gelés, les névés proglaciaires reposant directement sur le rocher plus ou moins recouvert de moraine ou sur des culots de glace morte, et ils constituaient des formations lenticulaires discontinues. Sur les parois des bédières on peut d'ailleurs observer la coupe de lentilles de glace columnaire interstratifiée dans le névé.

Aussi pensons-nous que ces lentilles de glace résultent du gel des flaques et petits lacs qui existent pendant l'été sur les névés, gel très rapide car l'eau y est toujours au voisinage du point de fusion et la chute de température à la fin de l'été arctique est extrêmement brusque.

Glacier du Roi. — Si l'orientation des cristaux de glace des glaciers tempérés est actuellement bien connue, les glaciers polaires ont été à ce jour beaucoup moins étudiés. Rigsby [4] s'est intéressé à la Nuna Ramp au Groenland, dans la région de Thule. Au voisinage du front les axes optiques sont tous plus ou moins perpendiculaires au plan de schistosité; lorsqu'on s'en éloigne, la structure devient de moins en moins nette, avec apparition de deux ou trois maximums assez faibles; finalement on aboutit à une orientation aléatoire lorsqu'on en est éloigné de 3 ou 4 miles. Reid [3] qui s'est intéressé à la glace des anticlinaux du Shelf de Ross trouve quatre maximums formant un rectangle autour du pôle du plan de cisaillement maximal.

Il était intéressant de voir quelle était la structure au front d'un glacier froid extrêmement rapide. Nous avons choisi le plus grand glacier de la région où nous étions, le Glacier du Roi (Kongsbreen) qui se termine au fond de la baie du Roi par une falaise de glace d'une trentaine de mètres de hauteur et de 4 km de long. Les mesures effectuées par Vivet montrent que le glacier ne flotte pas et que la vitesse du front est d'environ 3 m par jour (900 à 1 100 m par an). Nous avons étudié sur la platine universelle des lames minces prélevées sur de petits icebergs détachés depuis peu. Les lames ont été taillées en profondeur dans des zones qui étaient encore « froides ». Les cristaux ont un aspect tout à fait identique à ceux qui constituent les glaciers tempérés : de relativement grande taille (les sections de 25 cm^2 ne sont pas rares); ils sont très xénomorphes. Les figures 1 et 2 montrent les résultats obtenus sur deux icebergs différents.

Il est inutile de tracer les courbes d'isodensité pour voir qu'on a une structure identique à ce qu'on observe souvent sur les glaciers tempérés : quatre maximums formant un losange. Il semble donc que, contrairement à ce qu'on croyait après les travaux de Rigsby il n'existe pas une grande différence structurale entre la glace de glacier froid et celle de glacier tempéré.

Les populations étudiées peuvent paraître trop faibles pour une étude statistique valable, mais nos études précédentes nous ont montré que dès qu'une population d'une cinquantaine de cristaux montre une orientation très nette, il est inutile de déterminer la position de 100 ou 200 axes optiques à moins qu'on ne veuille tracer des courbes de densité avec précision. L'aspect du diagramme ne change plus, si certaines précautions dans le choix des lames ont été observées.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) A. CAILLEUX, *J. Glaciology*, 4, n° 31, 1962, p. 131-133.
(2) MUGURAMA et KIKUCHI, *J. Glaciology*, 4, 1963, p. 689-708.
(3) REID, *Int. Geoph. Year, Glaciological Report Serie*, n° 3, 1960, p. 91-112.
(4) RIGSBY, *J. Glaciology*, 3, n° 27, 1960, p. 589-606.

OCÉANOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Le renouvellement des eaux du lagon dans l'atoll de Maupihaa-Mopelia (îles de la Société).* Note (*)
de MM. **Léopold Berthois, André Guilcher, François Doumenge et Alain Michel**, présentée par M. Roger Heim.

Lagon à passe très peu profonde, dans le fond duquel l'oxygène est renouvelé lors des périodes de forte houle de Sud-Ouest et de Sud dont l'eau passe par-dessus la couronne de l'atoll.

Lorsqu'un atoll communique avec l'océan par une passe aussi profonde que le lagon, ou presque, le renouvellement de l'oxygène de l'eau de fond du lagon ne présente pas de difficulté. Mais un problème se pose lorsque la passe est très peu profonde, comme à Maupihaa-Mopelia dans les îles Sous le Vent du groupe de la Société (seuil à 4 m alors que le lagon descend à 40 m), ou à Manuae-Scilly dans le même archipel (seuil à 0,50 m ou 1 m, le lagon descendant à 30 m au moins et peut-être à plus de 50 m), en un régime de très faibles marées astronomiques. Une mission financée par le Centre National de la Recherche Scientifique, et aidée par la Fondation Singer-Polignac et par la Marine nationale, a permis d'élucider à Maupihaa, entre le 23 juillet et le 12 août 1963, le mécanisme de ce renouvellement, dont la réalité est attestée par la présence d'êtres vivants jusqu'au fond du lagon (Huîtres nacrières, Vers, Coraux, Halimeda).

Au début de notre séjour, les eaux profondes du lagon de Maupihaa, sans être dépourvues d'oxygène, en contenaient relativement peu. Une station hydrologique effectuée le 27 juillet au point 41 (*fig.* 1) a ainsi fourni 4,92 ml/l d'oxygène dissous à 1 m, 6,02 ml/l à 10 m, et seulement 3,30 ml/l à 35 m (fond à 36 m). Il y avait donc alors une forte stratification du point de vue de l'oxygène, et ceci correspondait à un bas niveau du lagon d'après nos observations marégraphiques (*fig.* 2, 24 au 26 juillet). Mais, à partir du 28 juillet, le niveau du lagon a commencé à s'élever fortement, d'abord par suite d'une houle de Nord-Ouest, puis surtout, dans la nuit du 29 au 30, sous l'effet d'une forte houle de Sud-Ouest d'origine lointaine et sans lien avec le vent local (*fig.* 2). Ces houles ont empilé de l'eau par leurs déferlements sur les bords de l'atoll, l'eau introduite du Sud-Ouest et de l'Ouest ne pouvant s'échapper que par l'étroite et unique passe du Nord-Ouest parce que la bordure Sud-Ouest, tout en étant sans îles, forme un bas rempart continu empêchant le retour en arrière ou *backwash.* Il en résulte que, dès le 29 juillet, une station faite au point 76 (*fig.* 1) a montré une bonne oxygénation des eaux profondes (5,30 ml/l à 1 m, 5,78 à 10 m, 5,00 à 35 m); et la répétition de la station 41 le 31 juillet a indiqué, en ce point, une oxygénation encore meilleure (5,12 ml/l à 1 m, 5,78 à 10 m, 5,78 à 35 m), tout à fait différente de celle du 27 juillet. Puis la houle de Sud-Ouest a disparu, remplacée par la houle normale d'alizé d'Est qui ne pénètre pas dans le

lagon parce que les îles l'en empêchent (*fig.* 1). Le niveau s'est alors abaissé (*fig.* 2), est devenu très bas le 3 août, et une légère stratification a recommencé à s'établir (à la station 148 le 3 août : 5,24 ml/l à 1 m, 5,42 à 5 m, 4,82 à 34 m, le fond étant à 36 m). Le 4 août, une courte période de houle

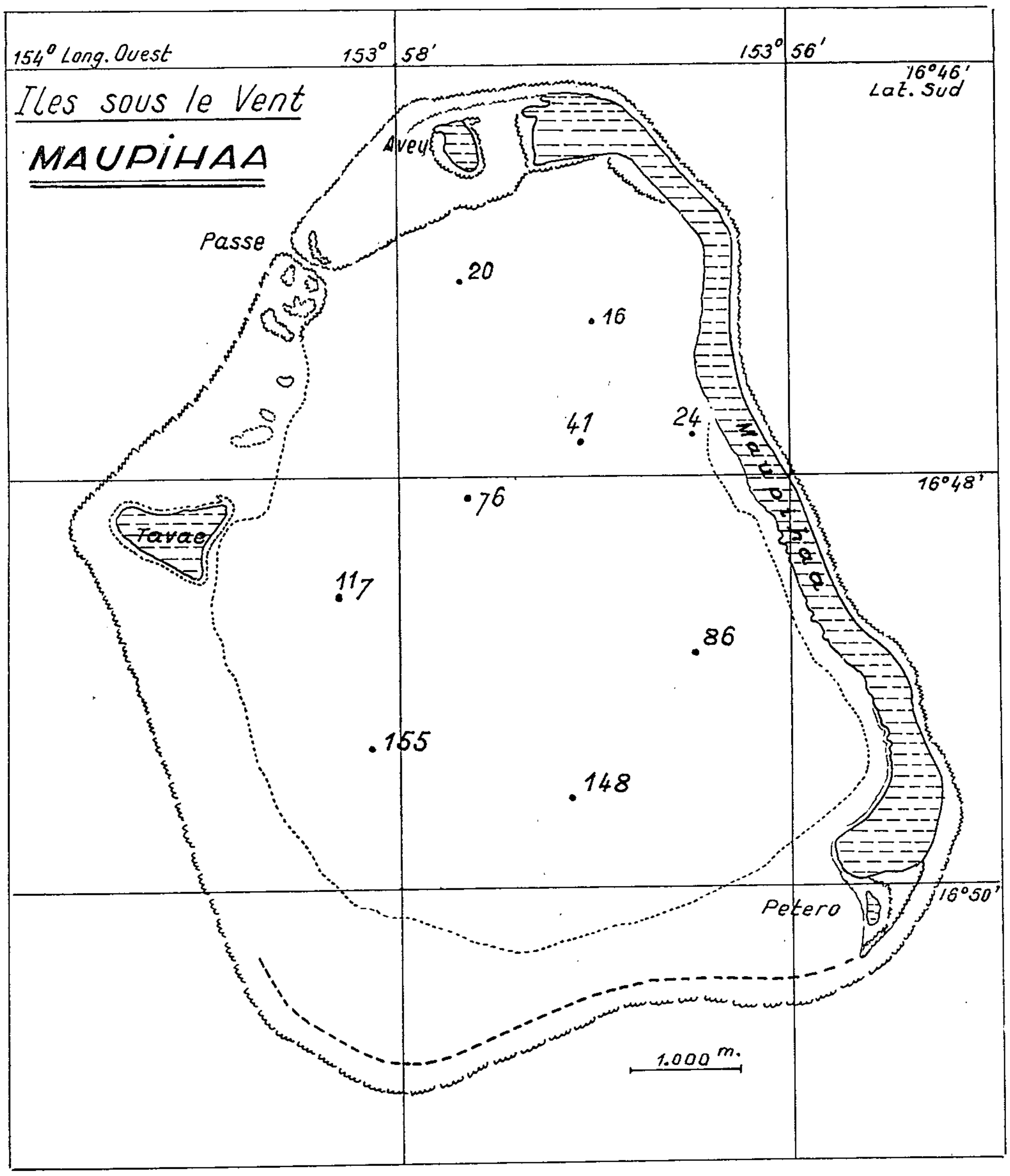


Fig. 1. — Atoll de Maupihaa. Emplacement des stations hydrologiques.

de Sud-Ouest d'origine lointaine a fait remonter le niveau (*fig.* 2), mais ceci n'a pas été durable ; le nouveau remplissage a cependant réintroduit de l'oxygène au fond (le 5 août, à la station 155 : 5,30 ml/l par 37 m de fond).

Des observations beaucoup plus brèves et limitées à une journée, à l'atoll de Manuae-Scilly, nous permettent d'y étendre avec vraisemblance les résultats de Maupihaa. Deux stations faites le 13 août y ont montré des eaux

légèrement stratifiées, mais fortement oxygénées jusqu'au fond (5,65 et 5,60 ml/l à 30 m), par un régime de houle longue de Sud entrant par-dessus la couronne de l'atoll qui est dénuée d'îles de ce côté comme à Maupihaa. D'après l'examen de certains *motus* (îles de sable) de Manuae, les oscillations de niveau doivent y atteindre près de 1 m comme à Maupihaa.

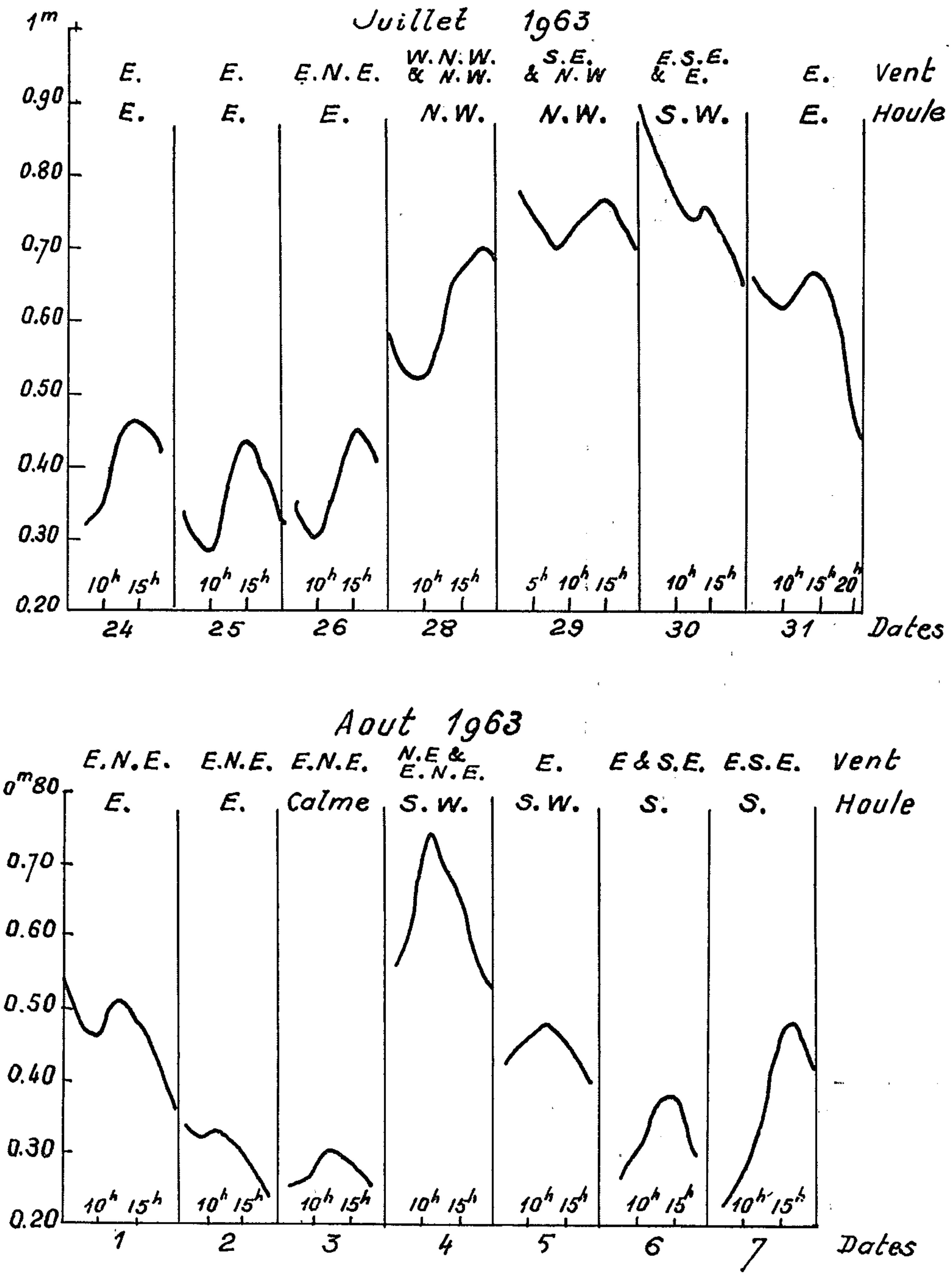


Fig. 2. — Atoll de Maupihaa. Oscillations de niveau entre le 24 juillet et le 7 août 1963. Observations pendant la journée seulement (pas d'observations le 27 juillet). Le vent et la houle concomitants sont indiqués.

Ainsi, en période normale de houle d'alizé, l'eau de ces atolls à passes peu profondes ou inexistantes et comportant des îles du côté au vent, est plus ou moins stagnante, parce que les vagues sont arrêtées par les îles ; tandis qu'en période de houle aberrante de Sud ou Sud-Ouest, probablement issue surtout de tempêtes lointaines affectant l'océan Austral dans le lit des grands vents d'Ouest, l'eau entre par les parties sans îles des couronnes, le niveau des lagons s'élève, et un brassage vertical s'opère parce que la stratification thermohaline, toujours faible, ne s'y oppose pas. C'est alors que les passes ou embryons de passes sont le siège de courants de sortie très violents, arrivant à annihiler le courant de marée. De tels courants de vidange sont connus depuis longtemps dans les passes des lagons des îles de la Société et des Tuamotus, et l'Amiral Durand de Saint-Front les a décrits à Tahiti (1) ; mais l'oxygénation concomitante des eaux profondes que nous avons observée est un phénomène essentiel au maintien de la vie en profondeur, comme le sont les mouvements convectifs dans les lacs, où, toutefois, le mécanisme générateur est autre.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) *Bull. Com. Central Océan. Ét. Côtes*, 7, mars 1955, p. 127-136.

GÉOCHIMIE. — *Sur l'abondance relative de l'isotope 41 du potassium suivant son origine géologique.* Note (*) de M. **René Létolle**, présentée par M. Jean Orcel.

Un certain nombre de mesures de la composition isotopique du potassium extrait de roches d'origines variées sont données ici. Elles s'ajoutent à celles publiées précédemment [Létolle, 1962 (1); Harms et coll., 1962 (2)]. Ces résultats, suivant une pratique courante pour d'autres éléments, sont présentés en termes de comparaison avec un étalon bien déterminé, les différences apparaissant ainsi plus aisément. Elles sont donc exprimées en δ où

$$\delta = \left[\frac{{}^{41}\text{K}/{}^{39}\text{K échantillon}}{{}^{41}\text{K}/{}^{39}\text{K étalon}} - ({}^{41}\text{K}/{}^{39}\text{K étalon})\right] \times 1000.$$

L'étalon est représenté par un échantillon de sulfate du commerce, d'origine sédimentaire bien connue (gisement d'Alsace).

Les résultats ont été obtenus sur un spectromètre de masse à double collection recueillant simultanément les faisceaux d'ions de masse 39 et 41. Pour minimiser les discriminations isotopiques observées fréquemment dans l'émission thermoionique, un certain nombre de précautions expérimentales ont été prises, afin que la comparaison entre l'étalon et un échantillon quelconque s'effectue avec la meilleure reproductibilité possible. Celle-ci conditionne, en effet, la précision des mesures. Comme il n'est pas possible, ainsi qu'il est courant pour l'analyse d'échantillons gazeux, d'opérer une commutation immédiate de deux échantillons différents [la technique proposée par J. Schutten, 1959 (3), étant ici inapplicable, compte tenu de l'intensité minimale requise des faisceaux d'ions], il a été nécessaire de procéder au changement des filaments émetteurs pour chaque analyse. Les résultats obtenus montrent que la reproductibilité, pour un échantillon donné peut, dans les meilleurs cas, atteindre 2 ‰ : la comparaison avec l'étalon conduit à un δ affecté d'une erreur double, généralement de l'ordre de 3 à 4 ‰.

Pour chaque échantillon on a procédé à cinq comparaisons successives avec l'étalon; l'écart quadratique correspond aux cinq δ ainsi obtenus.

Les mesures ont porté sur plusieurs des échantillons étudiés précédemment, aboutissant à des résultats comparables. Les nouveaux se rapportent à quelques roches effusives d'Auvergne, des îles Hawaï, à certains termes de l'auréole métamorphique du granite de Flamanville et à plusieurs évaporites.

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

1° Les roches du groupe hawaïen se groupent assez nettement autour de $\delta = 0$; cependant, à l'intérieur de ce groupe, une certaine tendance se

	δ.	Écart quadratique moyen.	Valeur du coefficient t de Fisher pour $\nu = 4$ (*).
1. *Série du Mont-Dore.*			
Basalte, coulée de Saint-Victor (β^2)	+4,0	2,8	3,2
Basalte du Puy d'Olloix (β_{11})	+2,1	3,0	1,5
Doréite du Puy de l'Angle ($\alpha\tau^2$)	+0,9	0,6	3,8
Sancyite du plateau de Durbize ($\tau\alpha^2$)	+1,3	1,8	1,7
Labradorite, Est du lac de Guéry (λ^1)	+2,6	2,2	2,7
Rhyolite de Lusclade (ρ_0)	+1,0	1,9	1,2
2. *Série des îles Hawaï.*			
Obsidienne trachytique, Puu Waawaa	+1,6	2,2	1,6
Trachyte, Launiupoko Hill, W. Maui	−0,3	2,0	0,3
Mugearite, Nord de Puu Loa, Mont Kohala	+2,6	2,6	2,3
Basalte à olivine, Sud de Keauhou	−1,8	5,4	0,7
Basalte océanique, coulée de 1868 du Mauna Loa	−6,2	3,7	3,8
3. *Minéraux.*			
Olivine extraite du précédent	+3,6	2,6	3,1
Sanidine extraite de la sancyite	−5,3	8,0	1,3
4. *Série de Flamanville.*			
Aplite en filon dans le granite	−0,6	1,4	0,9
Cornéenne au contact	−0,6	2,1	0,6
Schiste tacheté (Silurien)	−2,3	2,9	1,8
5. *Série sédimentaire.*			
Eau de mer (Villefranche-sur-Mer)	−2,5	1,8	3,1
Sylvinite de Stassfurt	+0,3	1,9	0,4
Carnallite de Stassfurt	+0,2	2,0	0,2
Sylvinite de Mulhouse	−1,7	2,3	1,7

(*) On trouvera dans E. MORICE et F. CHARTIER, *Méthode statistique*, Imprimerie Nationale (vol. II, p. 209), la signification des termes t et ν.

manifeste vers l'enrichissement en isotope léger pour les termes les plus basiques. On pourrait rapprocher ces résultats des conclusions de Shima (4) (1962) sur le comportement isotopique du lithium.

2° Le groupe du Mont-Dore montre une dispersion des valeurs de beaucoup plus grande. Certaines sont significatives. D'une manière générale, les δ sont positifs et contrastent avec ceux du groupe hawaïen. Ceci met en évidence, soit une différence dans le chimisme des deux groupes, connue par ailleurs, soit que (puisque ces roches sont beaucoup plus âgées que celles des îles Hawaï) des altérations chimiques de nature hypergène, se produisant à la température ambiante après l'émission des laves, aient modifié leur composition isotopique.

3° La différence constatée entre les compositions isotopiques du potassium extrait des deux minéraux, formés dans des conditions géochimiques différentes, n'est pas significative. La température à laquelle s'effectue la

cristallisation de ces minéraux s'oppose à un fractionnement isotopique notable. Les études théoriques menées par Senfftle et Bracken ([5]) (1955) peuvent expliquer la différence observée entre le potassium de l'olivine et l'étalon.

4° La comparaison entre le potassium de l'eau de mer et celui de diverses évaporites, semble indiquer une tendance à la précipitation préférentielle de l'isotope lourd, au détriment de la solution résiduelle. Cette interprétation trouve un appui dans l'observation du même phénomène pour le lithium [de Vriès ([6]), 1959] et le magnésium (Perry et coll. ([7]), 1962]. L'effet isotopique, compte tenu entre autres de la masse et de l'écart de masse des deux isotopes, doit être beaucoup plus réduit pour le potassium. Faute de données théoriques et expérimentales, il n'est pas actuellement possible de calculer la constante d'équilibre de la réaction

$$^{41}KCl + ^{39}K^{+} \leftrightarrows ^{41}K^{+} + ^{39}KCl.$$

5° Le métamorphisme de contact n'apporte pas de fractionnement isotopique décelable dans le cas étudié.

Il apparaît en définitive que, comme tous les éléments plus légers, le potassium présente dans la nature des fractionnements isotopiques. Ceux-ci ne semblent cependant pas pouvoir être établis de manière irréfutable, dans la majorité des cas, en raison des difficultés techniques inhérentes à la spectrométrie de masse des composés solides. Une amélioration de la reproductibilité des mesures par un facteur 10 pourrait être recherchée dans l'application de la technique d'émission proposée par Schutten ([3]), couplée, compte tenu des faisceaux de faible intensité obtenus, à une « double collection » réalisée sur deux multiplicateurs d'électrons à gain parfaitement stabilisé.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

([1]) R. Létolle, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2205.

([2]) G. Harms, C. Blanc et L. Espagno, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3203.

([3]) J. Schutten, *Z. Naturforsch.*, 14 *a*, 1959, p. 764.

([4]) M. Shima, *Some aspects of the goechemical and cosmochemical studies of sulfur, boron and lithium*, Diss. Univ. of California, 1962.

([5]) P. E. Senfftle et J. T. Bracken, *Geoch. cosmoch. Acta*, 1955, p. 61.

([6]) A. E. de Vriès, *Z. Naturforsch.*, 14 *a*, 1959, p. 764.

([7]) A. Daughtry, D. Perry et M. Williams, *Geoch. cosmoch. Acta*, 26, 1962, p. 857-866.

(*Laboratoire Joliot-Curie, Orsay*
et *Laboratoire de Géologie dynamique, Sorbonne.*)

IONOSPHÈRE. — *Étude de l'altitude des échos météoriques reçus sur une liaison par diffusion avant.* Note (*) de MM. **Isaac Revah**, **André Spizzichino** et **Michel Cohen**, présentée par M. Jean Coulomb.

Plusieurs auteurs [(1), (2), (3)] ont montré que l'on peut, en étudiant la décroissance d'un écho météorique de type « sous-dense » reçu par un radar, déterminer l'altitude du point de réflexion des ondes électromagnétiques sur la traînée. La même méthode, convenablement aménagée, peut être étendue à des échos météoriques reçus par diffusion vers l'avant, sur une liaison radioélectrique en ondes métriques. Elle est d'ailleurs d'un emploi plus aisé, les échos reçus par diffusion avant ayant une durée beaucoup plus longue que ceux reçus par radar. Le traitement d'un grand nombre d'échos reçus sur une liaison expérimentale entre la Haye et Toulon (1000 km) à 39 MHz a permis une étude systématique de l'altitude des traînées météoriques (4).

Principe de la méthode. — On montre (6) que si la densité électronique linéique d'une traînée météorique est inférieure à 10^{14} électrons/m (traînée *sous-dense*), la puissance P réfléchie par la traînée décroît, à mesure que celle-ci diffuse dans l'atmosphère, suivant une loi exponentielle

$$P = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \tag{1}$$

où τ est donné par

$$\tau = \frac{\lambda^2}{32\pi^2 D \sin^2\gamma} \tag{2}$$

λ étant la longueur d'onde, γ le demi-angle de diffusion, D le coefficient de diffusion ambipolaire, lié à l'altitude h par la loi moyenne (1) :

$$\log D = 0{,}067\,h - 5{,}6 \tag{3}$$

(h en kilomètres, D en mètres carrés par seconde). L'altitude h peut donc, d'après (2) et (3), être déduite d'une mesure de τ, à condition de connaître l'angle γ.

Discussion. — Plusieurs observations faites avec des radars [(1) à (3) et (7), (8)], ont montré que les mesures de l'altitude ainsi obtenues sont entachées d'une erreur importante. Les principales causes d'erreur sont :

a. la répartition inhomogène de l'ionisation le long de la traînée (4);

b. la superposition dans le temps de la formation de la traînée et de sa diffusion dans l'atmosphère (5);

c. la diffusion de la traînée rendue anisotrope sous l'action du champ magnétique terrestre [(8), (9), (10)];

d. l'existence de résonances de plasma modifiant le coefficient de réflexion de la traînée [(6), (11), (12)].

Ces trois derniers effets sont d'autant plus importants que l'altitude est plus élevée : dans le cas d'un radar, ils n'introduisent d'erreur qu'au-dessus de 100 km d'altitude environ. Nous avons reconnu ([5]) que, dans le cas d'une liaison par diffusion avant, ces trois causes n'entraînent d'erreur appréciable, qu'à partir d'altitudes plus élevées (110 km environ).

Au contraire, les échos reçus en diffusion avant, provenant des altitudes les plus basses ont une durée assez longue pour que la traînée puisse être déformée par les mouvements de l'atmosphère ([12]), ([14]). Les échos sont

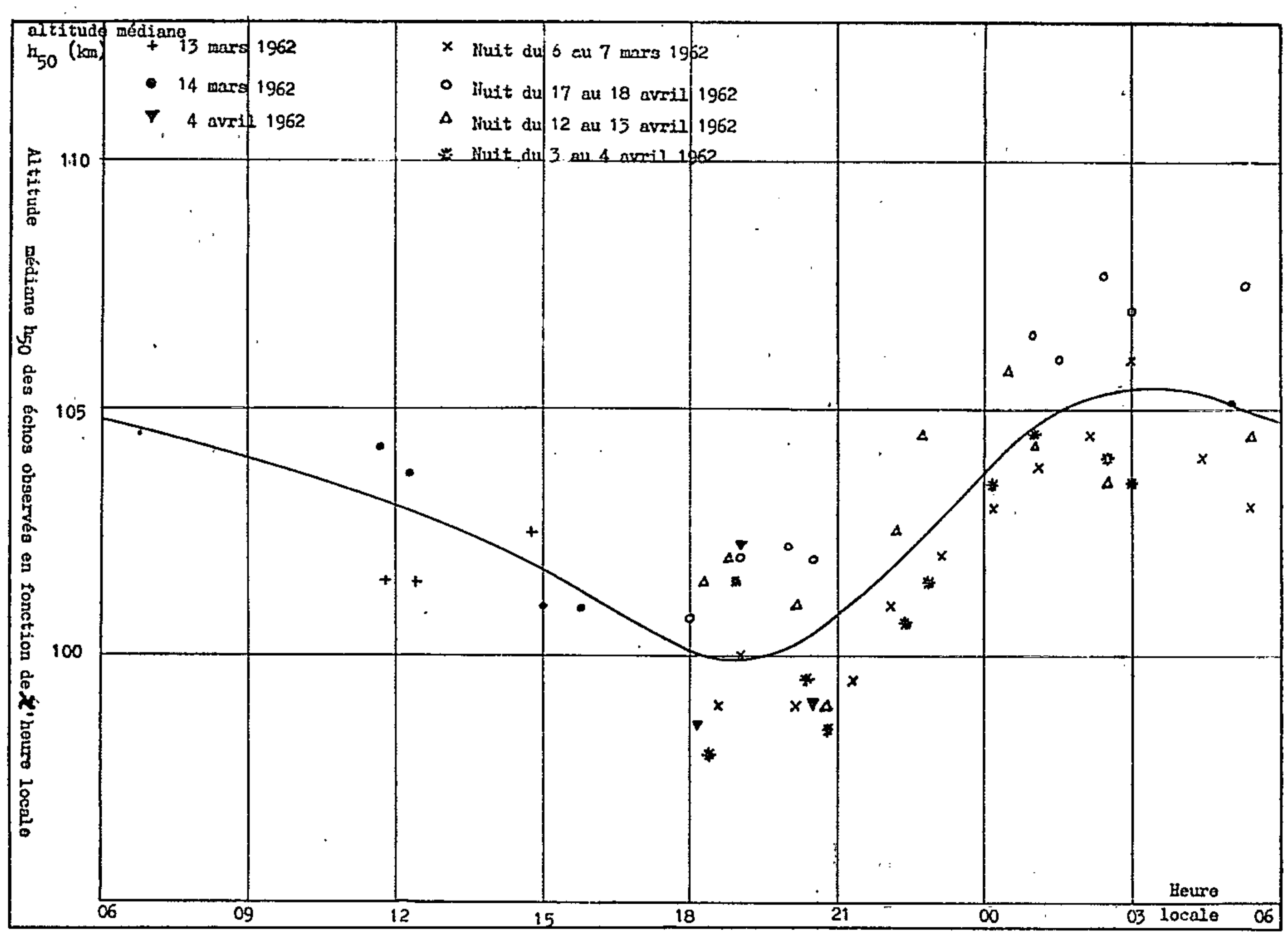


Fig. 1.

alors perturbés, et il devient impossible de reconnaître la forme exponentielle de la décroissance des échos donc de mesurer τ.

La méthode de détermination des altitudes est donc défavorable vers les altitudes les plus élevées, lorsqu'on l'applique à un radar, et défavorable vers les altitudes les plus basses lorsqu'on l'applique à une liaison.

D'autre part, nous avons vu que pour déterminer l'altitude, il faut connaître l'angle γ qui figure dans (2). Mais lorsqu'on examine les variations du terme $\sin^2 \gamma$ dans l'espace éclairé par les aériens d'émission et de réception, on s'aperçoit que l'on commet une erreur comparable aux autres erreurs citées ci-dessus en remplaçant, dans (2), γ par une valeur moyenne fonction de l'altitude h ([5]). L'erreur globale sur la détermination de h est alors estimée à ± 3 km environ.

Résultats expérimentaux. — La méthode décrite ci-dessus a été appliquée à des échos météoriques obtenus sur la liaison La Haye-Toulon

(1000 km, 39 MHz). L'étude a porté sur 14 500 échos reçus à différentes heures, pendant les mois de mars et avril 1962. Parmi ces échos, 6 020 présentaient une décroissance exponentielle.

On a séparé des portions d'enregistrement de courte durée (10 à 20 mn) et sur chacun d'eux on a fait une étude statistique de l'altitude h des échos météoriques « sous-denses ». Pour chaque portion, la répartition des valeurs de h a pu, avec une très bonne approximation, être assimilée à

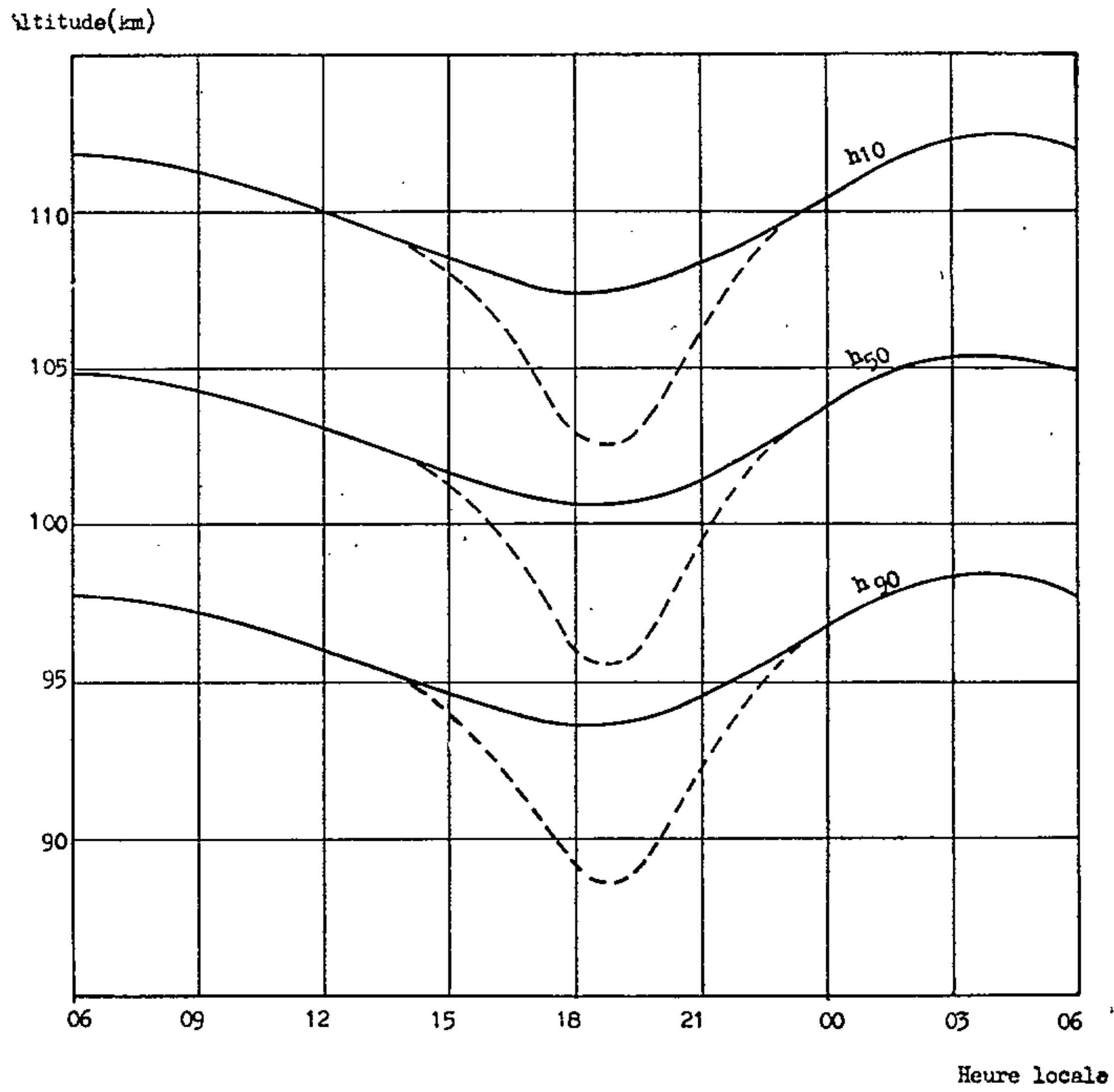


Fig. 2. — Valeurs moyennes des niveaux 10, 50 et 90 % de la répartition des valeurs de h, en fonction de l'heure de la journée. En traits pleins : les niveaux tels qu'ils sont observés. En traits discontinus, on a tenté de reconstituer les niveaux réels, c'est-à-dire ceux qu'on observerait si la distribution des valeurs de h obtenue à partir des lois de décroissance des échos n'était pas tronquée au-dessous de 95 km.

une répartition gaussienne, définie par sa médiane h_{50} et son écart $\Delta h = h_{90} - h_{10}$ entre ses niveaux 10 et 90 %. La figure 1 donne la valeur de h_{50} en fonction de l'heure de la journée. La figure 2 donne les courbes moyennes des variations réelles de h_{10}, h_{50} et h_{90} tenant compte de ce que les distributions de h obtenues sont tronquées vers les altitudes basses.

Les variations régulières de h au cours de la journée peuvent s'expliquer par des variations de la vitesse des météorites : celle-ci passe, en effet, par un maximum vers 4 h et par un minimum vers 18 h (T. L.). La relation entre la vitesse des météorites et l'altitude des traînées a pu être mise en évidence directement sur la liaison La Haye-Toulon ([5]).

Cette méthode de détermination des altitudes d'échos météoriques et les résultats qui ont pu en être tirés trouvent une intéressant application dans une étude des vents ionosphériques menée à partir des échos météoriques observés sur la liaison La Haye-Toulon.

(*) Séance du 13 novembre 1963.

(1) J. S. Greenhow et E. L. Neufeld, *J. Atmosph. Terr. Phys.*, 6, 1955, p. 133.
(2) E. L. Murray, *Planet. and Space Science*, 1, 1959, p. 125.
(3) J. S. Greenhow et J. E. Hall, *Planet. and Space Science*, 5, 1961, p. 109.
(4) D. W. Rice et P. A. Forsyth, *Canad. J. Phys.*, 41, 1963, p. 679.
(5) I. Revah, A. Spizzichino et M. Cohen, *Étude de l'altitude des échos météoriques reçus sur une liaison par diffusion avant.* (Note technique G.R.I. 15).
(6) N. Herlofson, *Repts Prog. Phys.*, 11, 1948, p. 444.
(7) J. S. Greenhow et E. L. Neufeld, *Proc. Phys. Soc.*, B, 69, 1956, p. 1069.
(8) A. A. Weiss, *Austral. J. Phys.*, 8, 1955, p. 279.
(9) L. G. H. Huxley, *Austral. J. Sc. Res.*, 5, 1952, p. 10.
(10) T. R. Kaiser, *Advances in Physics*, octobre 1953, (*a*), p. 498.
(11) N. Herlofson, *Arkiv for Fysik*, 3, 1951, p. 247.
(12) T. R. Kaiser et R. L. Closs, *Phil. Mag.*, (7), 43, 1952, p. 1.
(13) I. Revah et A. Spizzichino, *Réflexion des ondes par une traînée météorique déformée par les mouvements de l'atmosphère* [Étude C. N. E. T. (CDS/GRI), 1963 (sous presse)].
(14) J. Delcourt, I. Revah et A. Spizzichino, *Étude goniométrique de la structure de la haute atmosphère* (*Proceedings of the Fourth International Space Science Symposium*, Warsaw, Poland, June 3-12, 1963).

(Centre National d'Étude des Télécommunications, Département C. D. S., Issy-les-Moulineaux, Seine.)

MYCOLOGIE. — *Sur l'évolution des asques et du type archæascé chez les Discomycètes de l'ordre des Lécanorales.* Note (*) de M. **Marius Chadefaud**, Mme **Marie-Agnès Letrouit-Galinou** et Mlle **Marie-Claude Favre**, présentée par M. Roger Heim.

Les premières recherches précises sur la structure des asques chez les Lécanorales ont été celles de F. Magne (1946). Ensuite, Mlle M.-A. Galinou et M. Chadefaud (1953) ont découvert que ces asques, chez les *Pertusaria*, étaient d'un type nouveau, synthétique et probablement archaïque, le type *archæascé*, bituniqué, caractérisé par la coexistence de la nasse apicale des Nassascés et de l'anneau apical des Annellascés, et par la déhiscence bivalve du sommet de l'exoascus.

En 1960, partant de ces données et des observations faites depuis lors, par Mme Letrouit-Galinou et par lui-même, M. Chadefaud considère que le type archæascé est caractéristique des Lécanorales, mais que chez une partie de celles-ci, par suppression, soit de l'anneau, soit de la nasse, il a évolué vers le type nassascé ou le type annellascé (1). Mais il nous paraît aujourd'hui que l'asque des Lécanorales a en réalité subi une évolution plus complexe, qui semble avoir donné les types secondaires suivants :

1. Deux types « *pré-archæascés* », l'un sans doute *primitif*, l'autre plus évolué.

Dans le type *primitif* (encore à demi-hypothétique), la paroi de l'asque comprend un mince *exoascus*, un *endoascus* plus épais, et la *doublure interne de l'endoascus*, elle aussi épaisse, et de plus amyloïde. Au sommet, cette doublure est creusée d'une *chambre oculaire*, qui contient ou non une *nasse apicale* (*fig.* 1).

Dans le type *évolué* (qui est celui des *Xanthoria*, *Caloplaca*, etc.), la doublure amyloïde se réduit à un *dôme apical amyloïde*, garnissant le sommet de l'asque. La partie apicale de ce dôme, épaisse, entoure la chambre oculaire, qui n'est plus que l'*oculus* du dôme, et dans laquelle, chez les *Caloplaca*, est logé le sommet d'une nasse apicale. Les bords du dôme s'amincissent autour de la *chambre sous-apicale* de l'asque, mais le *bourrelet sous-apical* de l'endoascus, qui devrait marquer la limite entre cette chambre et le reste de la cavité ascale, n'est encore que rudimentaire, ou fait défaut (*fig.* 2).

Chez certaines espèces (*Tromera resinæ*, *Usnea florida*, etc. ; *fig.* 3), le dôme apical amyloïde contient des éléments lamelleux, plus fortement iodophiles que le reste de sa substance. Cela paraît conduire au type « eu-archæascé », qui suit, où de tels éléments forment un anneau apical.

2. Les types « *eu-archæascé* » et « *nassascé* ». Ils dérivent probablement du type pré-archæascé « évolué », mais le dôme apical n'y est plus amyloïde.

Dans le type *eu-archæascé* (observable chez les *Pertusaria*), ce dôme a une structure plus ou moins lamelleuse, et il s'y différencie, autour de l'oculus, des éléments amyloïdes, formant *un anneau apical péri-oculaire*. L'oculus contient le sommet d'une *nasse apicale*, et il y a déhiscence *bivalve* du sommet de l'exoascus (*fig.* 4).

Dans le type *nassascé* (qu'on trouve chez le *Tromera difformis* et le *Nephroma resupinatum*, ainsi que chez l'espèce non lichénisante *Patellaria atrata*), l'anneau fait défaut, et la substance du dôme n'est plus nettement distincte de l'endoascus ; la présence d'une nasse est fréquente, mais le sommet de l'exoascus n'est généralement plus bivalve (*fig.* 5).

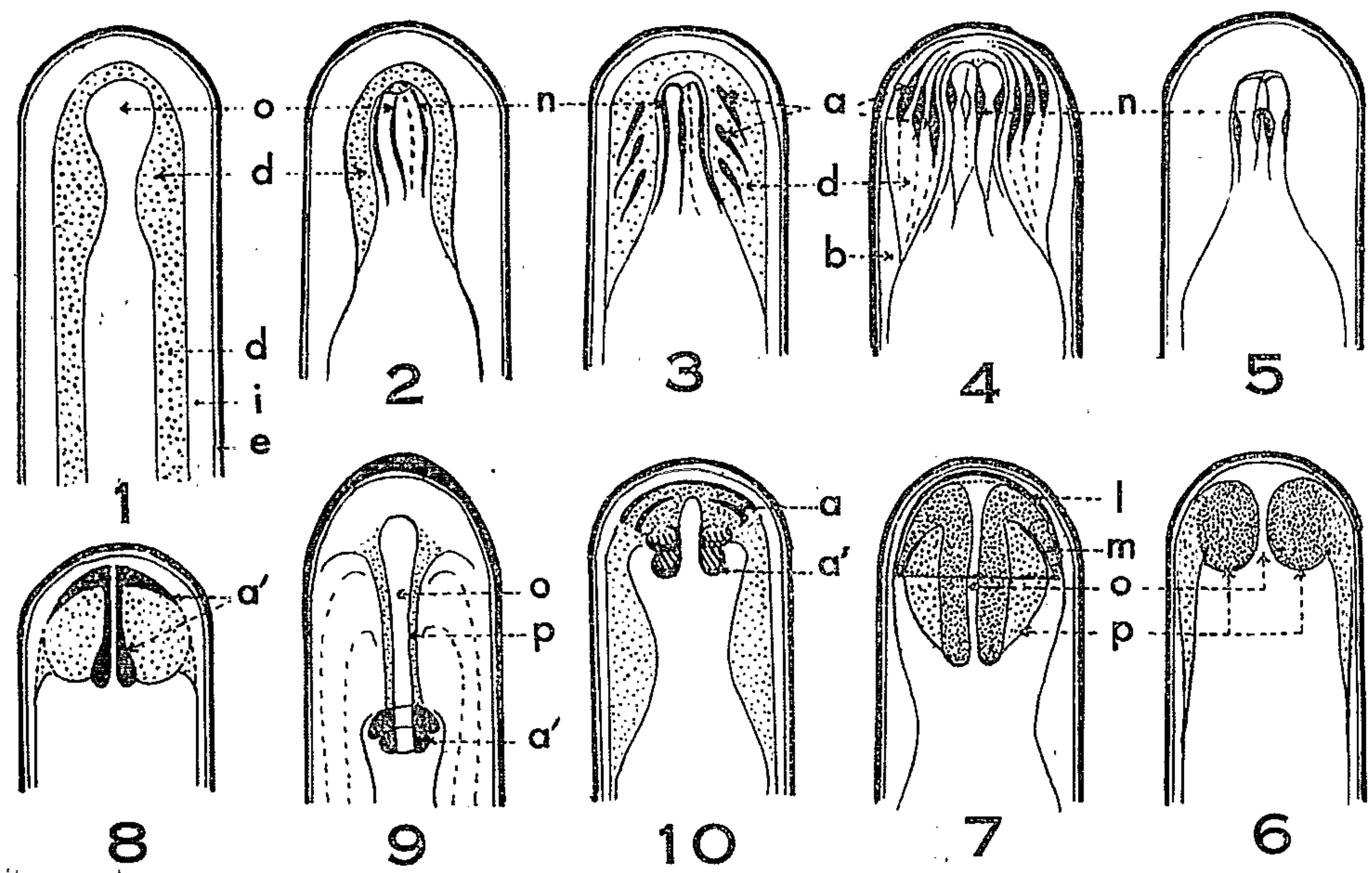


Fig. 1 à 10. — *Les asques des Lécanorales* (figures demi-schématiques; *voir* le texte).

e, exoascus; *i*, endoascus; *d*, doublure de l'endoascus (en 1), puis dôme apical; *o*, chambre oculaire (en 1), puis oculus du dôme; *m*, ménisque; *l*, lame réfringente; *n*, nasse apicale; *a*, anneau apical péri-oculaire; *a'*, anneau du pendentif; *k*, chambre sous-apicale; *b*, bourrelet sous-apical de l'endoascus.

Les parties amyloïdes de l'appareil apical (et en 7 sa lame réfringente *l*, non amyloïde) sont marquées par un pointillé, ou figurées en noir. Les figures 7 et 8 sont relatives respectivement au *Cladonia floerkeana* et au *Cladonia macilenta*.

3. Les types « *post-archæascés* ». Eux aussi dérivent sans doute du type pré-archæascé évolué, mais ils conduisent aux types « *annellascés* ». Ils sont caractérisés par un *épaississement*, en saillie dans la chambre sous-apicale, de la partie péri-oculaire du dôme : le *pendentif* du dôme, et par la présence, pour délimiter cette chambre, d'un *bourrelet sous-apical* de l'endoascus, souvent très net, sur lequel les bords amincis du dôme sont appliqués. Ils ne comportent que rarement l'existence d'une nasse apicale. Au-dessus du pendentif, le dôme proprement dit tend à se réduire à un ménisque, coiffant celui-ci.

Les espèces post-archæascées sont nombreuses, mais elles peuvent ne l'être qu'encore imparfaitement : par exemple, leurs asques, à l'état jeune, peuvent être du type pré-archæascé évolué, et devenir ensuite plus ou moins typiquement post-archæascés à l'état adulte. Ne sont ainsi qu'imparfaitement post-archæascés les *Parmelia* et le *Lecanora subfuscata*, dont le dôme apical est encore amyloïde, et chez lesquels le pendentif forme un gros *bouchon apical*, plus fortement iodophile (*fig.* 6).

Parmi les espèces plus parfaitement post-archæascées, sont particulièrement remarquables les *Cladonia*, dont le pendentif est également un *bouchon apical* amyloïde, coiffé par le dôme. Mais celui-ci, réduit à un *ménisque*, est parfois coiffé à son tour par une mince *lame réfringente*, en forme de calotte, et l'ensemble formé par le ménisque et la partie axiale tubuleuse du bouchon, plus fortement amyloïde que le reste, tend à constituer un anneau apical amyloïde en deux pièces, différent de celui des Eu-archæascés, mais semblable à celui de beaucoup d'Annellascés : l'*anneau du pendentif* (*fig.* 7 et 8). De plus, mis à part cet anneau et la lame réfringente, l'appareil apical des *Cladonia*, ainsi constitué, rappelle morphologiquement celui des Annellascés à bouchon apical (Ostropales et Clavicipitales surtout).

Chez le *Peltigera venosa*, le pendentif, ou du moins sa partie axiale, prend l'aspect d'un long tube ; son anneau, amyloïde et formé de deux tores superposés, en garnit le bout (*fig.* 9). Chez le *Collema pulposum*, à pendentif au contraire court, on retrouve un anneau analogue, mais qui coexiste avec un anneau péri-oculaire, comparable à celui des Eu-archæascés. De la sorte, cette espèce est un *Annellascé à anneau apical complexe*, comprenant un anneau *supérieur* (= l'anneau péri-oculaire) et un anneau *inférieur* (= celui du pendentif) superposés (*fig.* 10).

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) Pour la bibliographie, *voir* M. CHADEFAUD, *Les Végétaux non vasculaires*, tome I du *Traité de Botanique* de M. CHADEFAUD et L. EMBERGER, Masson, Paris, 1960.

MYCOLOGIE. — *Phénomènes de transport et ramification dans le mycélium jeune du* Saprolegnia monoica *Pringsheim.* Note (*) de M. **Jean Paul Larpent**, présentée par M. Roger Heim.

Les apex mycéliens attirent les substances stimulatrices puisées dans le milieu de culture par les parties âgées du thalle. Ces phénomènes de transport permettent une ramification dans des conditions de culture défavorables. Un détournement (carence) est donc responsable de la dominance apicale dans le mycélium des Champignons.

Le développement du thalle ramifié des champignons se réalise uniquement par l'allongement des apex mycéliens [(1), (2)] qui représentent des centres de synthèse cytoplasmique intense. Les sommets attirent vers eux les substances nutritives puisées dans le milieu par les parties âgées du thalle. Divers auteurs [(3), (6)] ont montré que le phosphore, le cobalt, le césium et l'azote s'accumulent ainsi dans les cellules apicales. Ces observations ont été réalisées, le plus souvent en boîtes de Pétri, sur des colonies entières, au moyen de techniques autoradiographiques.

Nous nous sommes demandé si de tels transports pouvaient avoir une répercussion sur des caractères morphologiques. Dans ce but, nous avons prélevé des boutures de *Saprolegnia monoica* Pr. sur le pourtour d'une colonie croissant en boîte de Petri. Nous les avons repiquées en chambre de Van Tieghem sur un milieu gélosé permettant un type donné de croissance. Puis nous avons obligé le champignon à continuer son développement sur un substrat responsable d'une autre morphologie, et séparé du premier par un petit espace (*fig.* 1).

Les caractères particuliers observés sur le premier milieu de culture se transmettent-ils sur le second, malgré la discontinuité ?

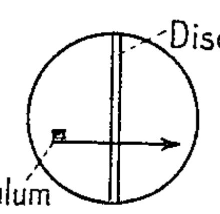
Première expérience. — 1° Les hyphes du *Saprolegnia monoica* Pr. qui sont en croissance sur gélose complexe de Machlis (7) appauvrie (extrait de levure à la concentration de 0,2 g/l) s'allongent sans se ramifier (une ramification tous les 18 260 μ en moyenne).

Si l'inoculum est d'abord déposé sur un milieu riche (extrait de levure : 4 g/l), puis, s'il passe sur le substrat carencé, on observe une ramification tous les 273 μ après 22 h de développement (tableau I). La vitesse de croissance des axes principaux est identique dans les deux cas. Bien qu'il n'y ait aucun contact entre les deux géloses, les parties âgées des hyphes ont permis une ramification presque normale. Les substances stimulatrices de l'extrait de levure ont été transportées par les hyphes jusqu'aux apex qui vivent sur milieu appauvri. Il est possible d'ailleurs que les stimulateurs ne soient pas des molécules apportées par le substrat, mais d'autres, synthétisées par les cellules à partir de ce substrat.

Après 30 h de développement, les transports se manifestent moins fortement, car la source azotée est trop éloignée des apex en croissance : les ébauches latérales se font de plus en plus rares (une tous les 510 μ) (tableau I).

TABLEAU I.

Influence des phénomènes de transport sur la ramification du thalle de Saprolegnia monoica *Pr.*

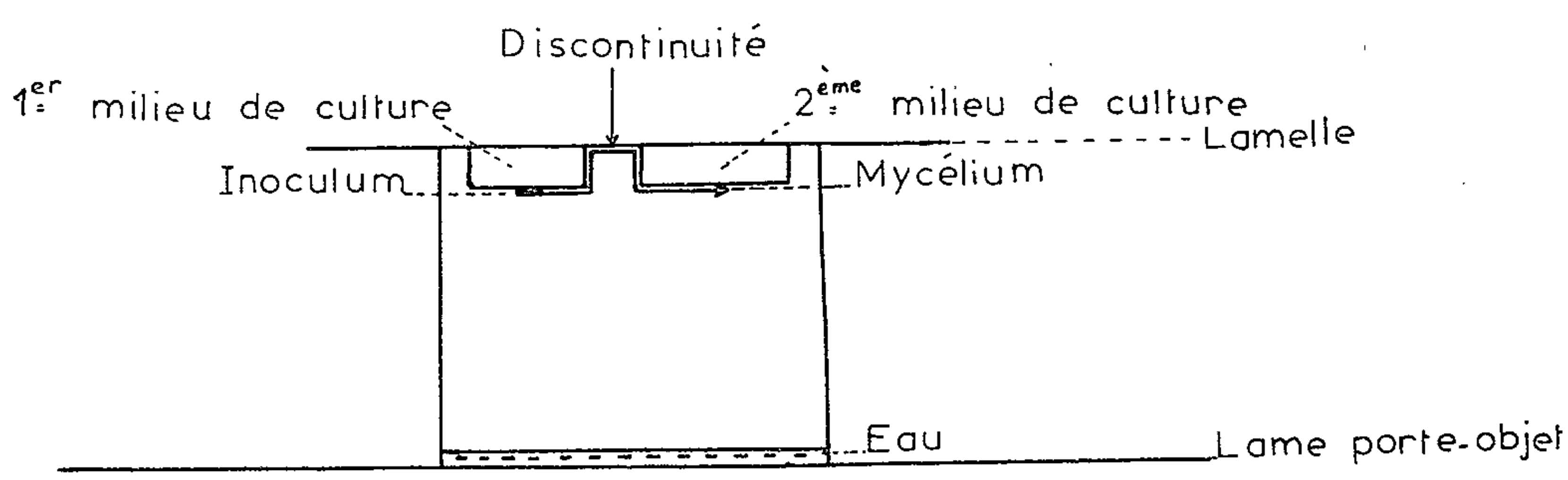


1er milieu de culture. (Extrait de levure : 4 g/l.) — *2e milieu de culture.* (Extrait de levure : 0,2 g/l.)

Age du mycélium sur le 2e milieu de culture.	Distance moyenne (μ) entre deux ramifications.
22 h	273
24 h	410
30 h	510

	Distance moyenne (μ) entre deux ramifications sur cultures témoins en milieu unique.
Extrait de levure : 4 g/l	213
Extrait de levure : 0,2 g/l	18 263

2° Ce transport est à sens unique. En effet, des hyphes âgées, qui se développent sur gélose appauvrie, ne se ramifient pas, même si les apex vivent sur un milieu riche. Cependant, ces filaments ont gardé toutes leurs potentialités. Une lamelle de milieu gélosé riche (extrait de levure : 4 g/l) déposée directement sur eux provoque une néoformation intense de rameaux latéraux dont le nombre approche celui des témoins sur gélose riche, sans toutefois l'égaler (une tous les 895 μ contre une tous les 213 μ).



Deuxième expérience. — Le mycélium se développe d'abord sur un milieu appauvri, puis passe sur un deuxième milieu qui l'est également. Dans les deux cas les hyphes s'allongent et sont, évidemment, entièrement dépourvues de ramifications. Si, comme dans l'expérience précédente on dispose sur le premier milieu un carré de gélose à 4 g/l d'extrait de levure, la néoformation des ébauches latérales se produit au point traité, mais, de plus, cette propriété se transmet, puisque les filaments déjà présents

sur le deuxième milieu se ramifient ainsi que les jeunes hyphes qui se forment (une ramification tous les 1148 μ contre une tous les 18 200 μ) si aucun apport n'est réalisé.

Ces techniques, permettent de montrer que les hyphes du *Saprolegnia monoica* Pr. sont le siège d'intenses phénomènes de transport. Les sommets en croissance attirent vers eux les substances qui leur sont nécessaires pour s'allonger et se ramifier. Cette circulation se fait de l'arrière vers l'avant, c'est-à-dire des parties âgées du thalle vers les parties jeunes, mais aucun phénomène inverse n'a été observé. Ceci correspond bien aux faits observés par Schutte sur des thalles des *Rhizopus nigricans* et *orizæ*.

On peut donc supposer que les corrélations d'inhibitions dont nous avons décrit des exemples [(8), (9)] sont provoquées, en milieu pauvre ou mal adapté aux besoins de l'espèce, par le pouvoir de détournement des apex principaux. La théorie de Goebel (10) si discutée dans le cadre des plantes supérieures peut donc s'appliquer aux systèmes mycéliens des Champignons.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) J. H. Smith, *Ann. Bot.*, 37, 1923, p. 341.
(2) J. H. Smith, *New Phytol.*, 23, 1924, p. 65.
(3) K. H. Schutte, *Phytol.*, 55, 1956, p. 184.
(4) E. Grossbard et D. R. Stranks, *Nature*, 184, 1959, p. 310.
(5) R. L. Lucas, *Nature*, 188, 1960, p. 763.
(6) S. L. Thrower et L. B. Thrower, *Nature*, 190, 1961, p. 823.
(7) L. Machlis, *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 450.
(8) J.-P. Larpent, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2574.
(9) J.-P. Larpent, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1137.
(10) K. Goebel, *Einleitung in die experimentelle Morphologie der Pflanzen*, B. G. Tenbuer, Leipzig, 1908, 260 pages.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le mode de formation de l'acide chlorogénique chez les Orobanches (Orobanchacées).* Note (*) de M. **Chryssanthos Phouphas**, présentée par M. René Souèges.

Le genre *Orobanche* renferme environ 100 espèces, des régions tempérées et subtropicales, qui vivent en parasites sur d'autres plantes (*Pisum*, *Vicia*, *Cicer*, *Lupinus*, *Lathyrus*, etc.). Elles sont en général couvertes de poils glanduleux articulés et se fixent sur une racine de la plante nourricière à l'aide d'organes appelés suçoirs qui dérivent de la transformation de l'axe hypocotylé. Si l'on fait une coupe on voit au niveau du point d'attache du suçoir, une intrication des tissus conducteurs de l'hôte et de ceux du parasite qui permet à celui-ci de prélever la sève qui lui est nécessaire.

Comme l'a démontré Payen ([3]), l'acide chlorogénique existe dans le Café sous forme de chlorogonate de caféine et de potasse. K. Gorter ([2]), a pu confirmer cette opinion et il a publié une méthode permettant d'isoler à partir de ce « sel naturel du Café », comme Payen l'a nommé, l'acide pur cristallisé. Ch. Chareaux ([1]), a trouvé dans la partie souterraine, renflée en bulbe, de l'*Orobanche Rapum*, une richesse exceptionnelle en acide chlorogénique.

Le but de cette Note, est de faire connaître les résultats d'une étude sur le mode de formation cytologique de l'acide chlorogénique dans les organes des *Orobanche crenata* Forsk. (*O. speciosa* DC., *O. segetum* Sprun., *O. grandiflora* Ch. et B.), *O. gracilis* Sm., *O. minor* Sutt, etc.

Par l'examen microchimique ([1]) des organes végétatifs et des organes de reproduction de ces plantes, on constate qu'elles renferment de l'acide chlorogénique. En exposant des fleurs blanches à l'action des vapeurs d'ammoniaque, au bout de quelques heures elles prennent une coloration verte due à la présence d'acide chlorogénique. Si, après cette action, on fait des coupes minces qu'on examine au microscope, on constate, dans les cellules de l'épiderme, la présence de l'acide chlorogénique. Chacune de ces cellules à son plus jeune âge contient, outre le noyau et les plastes, un corpuscule incolore, sphérique, qui très petit d'abord, s'accroît ensuite et devient plus grand que le noyau. Ce corpuscule, après son développement complet, présente, à sa surface, des excroissances sphériques. Ces corps se colorent par les colorants vitaux (en bleu par le bleu de méthylène, en rouge par le rouge neutre), présentent les caractères microchimiques de l'acide chlorogénique et paraissent se multiplier par une sorte de bourgeonnement.

Nous avons aussi examiné la production de l'acide chlorogénique au cours de la croissance des cellules des étamines qui ont leurs filets velus à la base et sont insérés environ à 2 ou 3 mm au-dessus de la base de la corolle.

En examinant, sous le microscope, les filets soumis auparavant à l'action des vapeurs d'ammoniaque on voit d'abord un corpuscule sphérique présentant les caractères microchimiques de l'acide chlorogénique. Ce corpuscule, très petit d'abord, s'accroît ensuite et produit à sa surface des protubérances sphériques. Ces corps finissent par se dissoudre dans le suc vacuolaire.

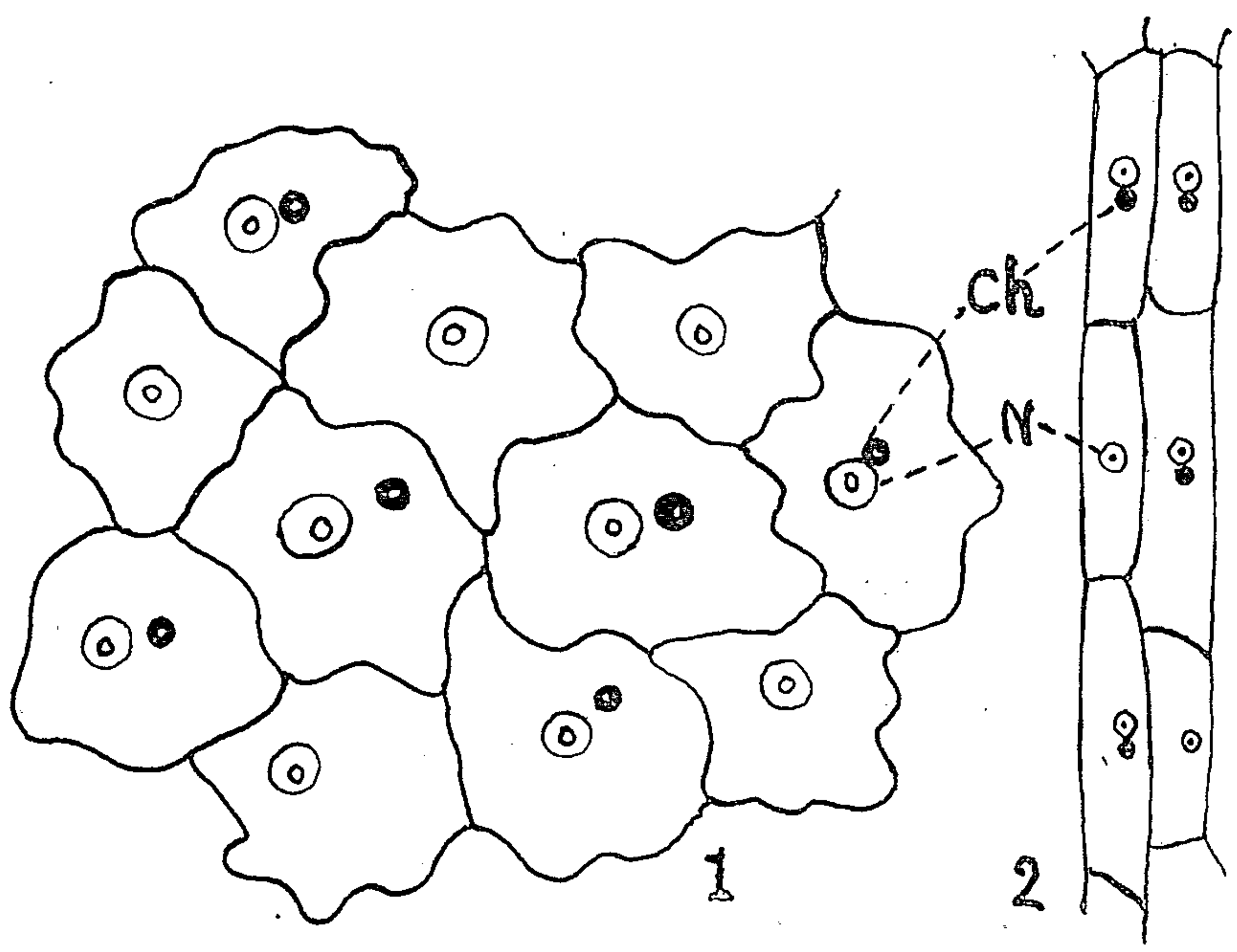


Fig. 1 et 2. — *Orobanche crenata* Forsk.
Fig. 1. — Cellules épidermiques du pétale d'une fleur avec des chlorogonoplastes (ch.).
Fig. 2. — Cellules épidermiques du filet de l'étamine d'une fleur avec des chlorogonoplastes.
N, noyau; Ch., chlorogonoplaste.

Par ces recherches on constate que l'acide chlorogénique apparaît dans ces plantes, que nous avons examinées, au sein de corpuscules spéciaux que Politis ([5]) a trouvés en 1948 chez les *Solanum* sp., *Helianthus tuberosus* L. et *Silybum Marianum* (L.) Gærtn. et il les a désignés sous le nom de « chlorogonoplastes ».

(*) Séance du 4 décembre 1963.
([1]) Ch. Chareaux, *J. Pharm. et Chim.*, (7), 2, 1910, p. 292.
([2]) K. Gorter, *Bull. Dept. Agric. aux Indes Néerl.*, n° 15, 1907; *Arch. Pharm.*, 247, 1909.
([3]) Payen, *Comptes rendus*, 22, 1846, p. 724.
([4]) J. Politis, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 954.
([5]) J. Politis, *Rev. de Cytologie et de Cytophysiologie végétale*, 10, 1948, p. 229-231.

(*Laboratoire de Botanique de l'Université d'Athènes.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence du β-indolylacétaldéhyde dans les racines du* Lens culinaris *Med.* Note (*) de MM. **Jacques Dubouchet, Gérald Collet** et **Paul-Émile Pilet**, présentée par M. Raoul Combes.

Parmi les substances indoliques jouant un rôle prépondérant dans le déterminisme de la croissance des organes végétaux, le β-indolylacétaldéhyde (BIAC) occupe une place importante [(1) à (4)] ; il représente l'un des précurseurs immédiats de l'acide β-indolylacétique [(5), (6)] qui se formerait aux dépends du BIAC par dismutation (1), mais certains résultats expérimentaux ne confirment pas entièrement cette hypothèse (7). Le BIAC dérive très vraisemblablement du tryptophane ; cette possibilité suggérée dès 1937 (8) a été confirmée ultérieurement [(6), (9)]. Cette conversion s'opérerait par désamination et décarboxylation (10).

Par contre, le BIAC n'a été trouvé que rarement à l'état endogène. Il a été mis en évidence dans les graines de maïs (11) et dans l'épicotyle de pois étiolé [(12), (14)]. Cependant, les méthodes qui ont été utilisées, sont généralement longues et, de ce fait, peu favorables à la mise en évidence du BIAC [(6), (11), (15)].

Le but de cette Note est de montrer l'existence, grâce à l'emploi d'une technique nouvelle [(16), (17)], dans la racine du *Lens*, d'une substance indolique neutre dont les caractéristiques ne sont pas celles du β-indolylacétonitrile (BIAN). Il est en effet important de distinguer ces deux substances, qui toutes deux peuvent être présentes dans les extraits végétaux [(1), (4)].

Nous avons utilisé des racines de *Lens culinaris* longues de 18 mm. Les conditions de culture, la récolte du matériel (congélation immédiate puis lyophilisation) et la préparation des extraits au méthanol ont été décrits ailleurs [(17), (19)]. La séparation a été effectuée par chromatographie ascendante sur couche mince de silice [(16), (17)], en présence de deux systèmes solvants : *a*. AMIN : acétate de méthyle-isopropanol-ammoniaque à 25 % (45-35-20) ; *b*. CA : chloroforme (stabilisé par 1 % éthanol) acide acétique 95 % (95-5). L'utilisation de ce dernier mélange de solvants nécessite l'emploi d'une atmosphère neutre ou réductrice (17). Les chromatogrammes ont été traités par divers réactifs chimiques (tableau). Un examen aux ultraviolets a, dans certains cas, permis d'obtenir d'autres renseignements.

Dans une première série d'expériences, le comportement chromatographique du BIAC-$NaHSO_3$ et du BIAN (fournis par Fluka A.G.) a été déterminé. Le R_f et les colorations de chaque composé sont indiqués dans le tableau. Quel que soit le mélange de solvants utilisé, le BIAC et le BIAN ne peuvent pas être confondus.

Dans une deuxième série d'expériences, les extraits de racines de lentille (additionnés ou non de $NaHSO_3$), le BIAC et le BIAN sont chromatographiés parallèlement. Parmi les nombreuses taches colorées représentant

certains des constituants radiculaires, une zone définie, ayant des caractéristiques (R_f et coloration) semblables à celles du BIAC témoin, peut être distinguée.

Caractéristiques chromatographiques (R_f) *et colorations du BIAC et du BIAN en présence de deux mélanges de solvants* (*AMIN et CA*).

Composés.	R_f. AMIN.	CA.	S.	V. U.	P.	DPH.	Ultraviolet. S.	P
BIAC.........	0,77	0,41	Brun	Brun rouge	Beige	Jaune	Bleu	Bleu, beige
BIAN.........	0,86	0,42	Bleu vert	Gris bleu	Greige	Néant	Jaune vert	Jaune vert

Les colorations ont été obtenues avec les réactifs de Salkowski (S), Van Urk (V U), Prochazka (P) et avec la diphénylhydrazine (DPH). Les chromatogrammes révélés avec (S) et (P) ont été examinés en lumière ultraviolette.

Dans une troisième série d'expériences, le BIAC-NaH SO_3 (témoin) subit un traitement analogue à celui qui aboutit à la préparation de l'extrait végétal, avec lequel il est ensuite chromatographié comme ci-dessus. De telles séparations ont été répétées plusieurs fois et les résultats obtenus corroborent les précédents.

La présomption de l'existence de BIAC semble donc fortement étayée. Ce dérivé indolique pourrait, alors, être l'un des précurseurs immédiats de l'acide β-indolylacétique dont la présence dans la racine de lentille a été signalée ailleurs [(20), (21)].

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) P. Larsen, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 2, 1951, p. 169.
(2) S. A. Gordon, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 5, 1954, p. 341.
(3) J. A. Bentlley, *Hdbuch. der Pflanzen Physiol.*, Springer Verlag, Berlin, 14, 1961, p. 609.
(4) P. E. Pilet, *Les Phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961.
(5) P. Larsen, *Amer. J. Bot.*, 36, 1949, p. 32.
(6) S. A. Gordon et S. Nieva, *Arch. Biochem.*, 20, 1949, p. 356 et 366.
(7) W. C. Ashby, *Bot. Gas.*, 112, 1951, p. 237.
(8) F. W. Went et K. V. Thimann, *Phytohormones*, Mc Millan Co, New York, 1937,
(9) P. Larsen et T. Aasheim, *Physiol. Plant.*, 15, 1962, p. 552.
(10) J. Reinert, *Fortsch. Bot.*, 16, 1954, p. 330.
(11) T. Yamaki et K. Nakamura, *Sc. Papers Coll.*, Gen. Educ., Univ. Tokyo, 2, 1952. p. 81.
(12) P. Larsen, *Bot. Tidsskrift*, 46, 1943, p. 146.
(13) P. Larsen, *Dansk Botan. Arkiv*, 11 (9), 1944, p. 1.
(14) P. Larsen, *Fourth international Conference on Plant Growth Regulation*, Iowa State University Press, Ames, 1961, p. 43.
(15) H. E. Warmke et G. L. Warmke, *Amer. J. Bot.*, 37, 1950, p. 272.
(16) E. Stahl, *Dünnschicht-Chromatographie*, Springer Verlag, Berlin, 1961.
(17) G. Collet, J. Dubouchet et P. E. Pilet, 1963 (sous presse).
(18) P. E. Pilet, M. Kobr et P. A. Siegenthaler, *Rev. Gen. Bot.*, 67, 1960, p. 574.
(19) G. Collet, *Bull. Soc. Bot. suisse*, 73, 1963, p. 332.
(20) P. E. Pilet, *Rev. Gen. Bot.*, 65, 1958, p. 605.
(21) P. E. Pilet, *Ann. Biol.*, 1962, p. 539.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Lausanne.*)

PROTISTOLOGIE. — *Cycle évolutif d'une nouvelle Grégarine parasite de Termites* : Diplocystis zootermopsidis *sp.n.* (Eugregarina, Diplocystidæ). Note (*) de Mlle **Isabelle Desportes**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons eu l'occasion d'étudier, grâce à l'obligeance du Professeur M. Lüscher de Berne, une curieuse Grégarine parasite du Termite *zootermopsis nevadensis* (une trentaine d'ouvriers et un soldat ont été examinés), provenant des États-Unis d'Amérique.

Cette Grégarine habite l'hémocœle de son hôte où elle vit toujours par couples dont les deux membres ne sont pas segmentés et atteignent généralement la même dimension. Ces couples sont de forme allongée et atteignent une très grande taille (l'un d'eux dépassait 5 mm). Ils sont, le plus souvent, visibles à travers la cuticule du Termite (*fig.* E).

Certains sont translucides et offrent parfois une forme légèrement trapue (*fig.* F). En les comprimant entre lame et lamelle, nous avons constaté qu'ils étaient bourrés de spores qui affectent une forme ovoïde, légèrement aplaties aux deux pôles, mesurant 8 × 4 μ. Elles ne présentent aucune ornementation et, sous leur enveloppe, on distingue les sporozoïtes allongés, disposés en spirale autour d'une granulation réfringente centrale (*fig.* A).

Les spores libérées, sans doute par l'éclatement du « gamétokyste », demeurent dans l'hémocœle et seule l'ingestion du cadavre de l'hôte par ses congénères [1] permet l'évolution ultérieure des sporozoïtes (*fig.* B).

Ceux-ci s'échappent de la spore quand ils pénètrent dans une zone bien délimitée du tube digestif, où le pH atteint, probablement, une valeur déterminée. En effet, chez la plupart des Termites disséqués, de nombreux petits couples s'observent appliqués contre l'intestin postérieur, extérieurement à lui, au niveau d'insertion des tubes de Malpighi (*fig.* D).

Ces couples (ce terme ne préjugeant pas du sexe des associés) s'accroissent et, ayant atteint une certaine taille, se détachent de la paroi et tombent dans l'hémocœle. Des coupes effectuées à travers cette zone de l'intestin ont révélé la présence de Grégarines insérées entre l'épithélium et la musculeuse (*fig.* C).

Bien que nous n'ayons pu suivre le développement des sporozoïtes, nous croyons qu'il commence dans une cellule de l'épithélium intestinal; cette dernière libère, par éclatement, le parasite qui, après passage à travers les assises musculeuses externes du tube digestif, gagne l'hémocœle.

Pendant leur croissance, les trophozoïtes restent constamment associés. Les nucléoles, de tailles inégales, diminuent en nombre au fur et à mesure que le noyau s'accroît, plusieurs se fusionnant. Le cytoplasme est bourré de gros grains de paraglycogène. La très mince cuticule ne présente pas de

couche myocytaire bien différenciée, ce qui expliquerait l'immobilité de ces couples.

Au sujet de cette Grégarine plusieurs questions se posent. Tout d'abord, quelle est l'origine des couples ? Proviennent-ils de la conjonction de deux individus pendant la vie intracellulaire ou de la division d'un seul individu

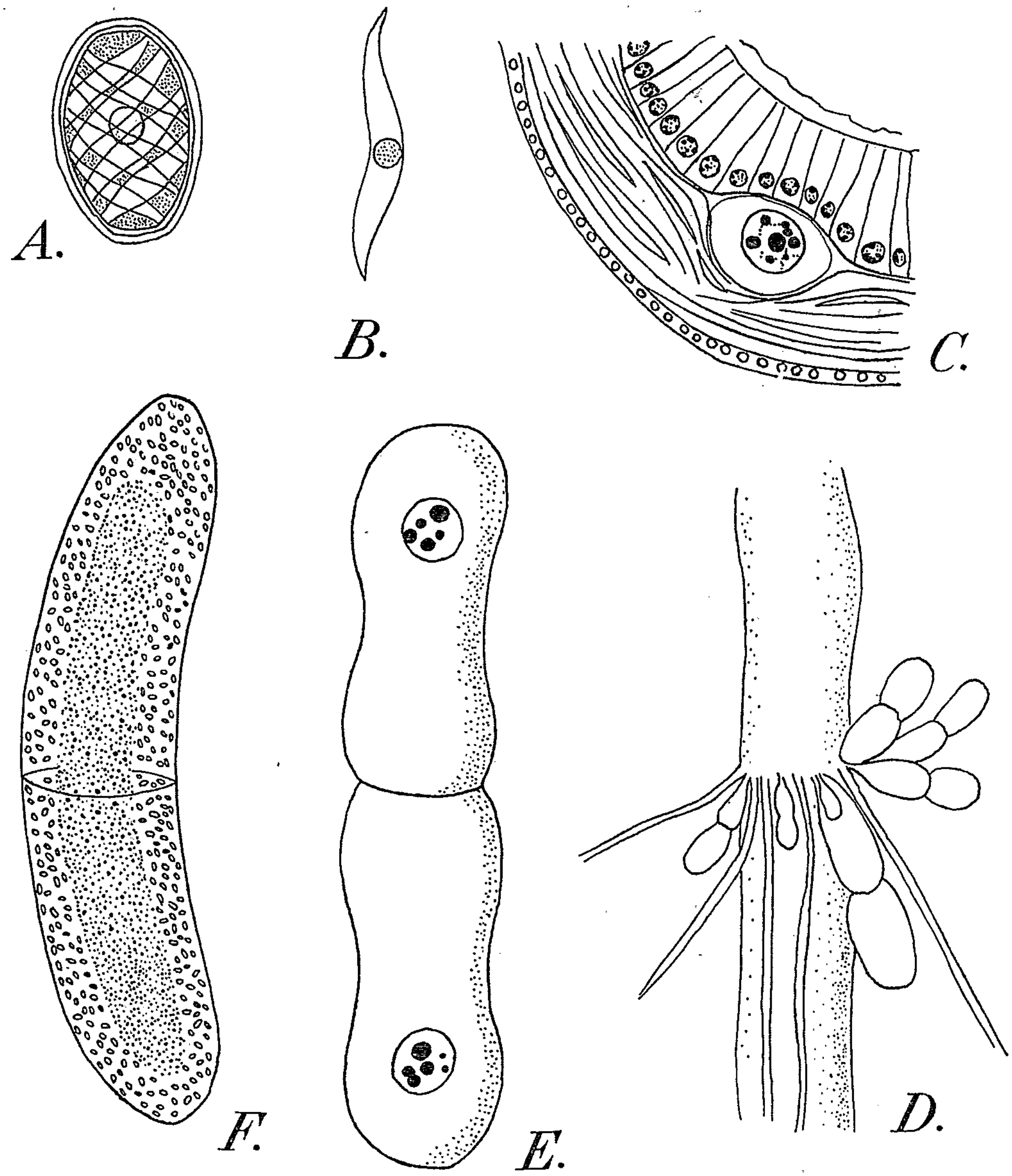


Fig. A à F.

Diplocystis zootermopsidis sp. n., schéma du cycle évolutif.

A, spore mûre. A l'intérieur on distingue les sporozoïtes et le corpuscule hyalin; B, sporozoïte libéré dans le tube digestif de *Zootermopsis nevadensis*; C, jeune trophozoïte gagnant les assises musculeuses externes du tube digestif de *Zootermopsis nevadensis*; D, le tube digestif au niveau des tubes de Malpighi. Les jeunes couples non encore libérés dans l'hémocœle sont insérés entre ceux-ci; E, aspect typique d'un couple de *Diplocystis zootermopsidis*; F, le « gamétokyste » avec le reliquat cytoplasmique au centre et les spores à la périphérie.

comme l'a supposé Kunstler pour *Diplocystis schneideri* [2] ? Cette dernière hypothèse se trouve en opposition à tout ce que nous savons des Eugrégarines. D'autre part, y a t-il, lors de la gamétogenèse et de la sporogenèse, rupture du septum entre les deux membres du couple ou évolution individuelle de chacun d'eux ? Il semble qu'on puisse admettre la première éventualité. En effet, la gamétogenèse puis la sporogenèse s'effectuent en même temps dans les deux partenaires où les phénomènes nucléaires paraissent identiques. Tous ces points du cycle évolutif sont encore à résoudre.

Par divers traits de son cycle, la présente Grégarine se rapproche de *Diplocystis schneideri* Kunstler (1892) parasite de *Periplaneta americana* et nous n'hésitons pas à la placer dans le même genre. Le cycle évolutif semble identique, à quelques détails près, dans les deux espèces; en outre, ses particularités (associations permanentes, formation des spores sans enkystement proprement dit,...) posent les mêmes problèmes.

Notre Grégarine ne se confond certainement pas avec *Kofoidina ovata* décrite par Henry [3] chez le même *zootermopsis*. Cette dernière Grégarine, bien que se présentant comme une Pseudomonocystidée au sens de Grassé [4], est exclusivement intestinale et s'enkyste ; d'autre part, elle forme des chaînes pouvant comporter jusqu'à 14 individus de petite taille.

Nous considérons donc notre espèce comme nouvelle et la nommons *Diplocystis zootermopsidis* sp.n., nous réservant de décrire plus en détail sa morphologie et son cycle dans un Mémoire ultérieur.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) Dans une termitière normale, les individus blessés et les cadavres sont rapidement dévorés par les membres bien portants de la société.

(2) M. J. KUNSTLER, *Tab. Zool.*, 2, 1892, 19 p. 25-67, *pl.* IX.

(3) D. P. HENRY, *Arch. Protist.*, 80, 1933, p. 101-115, *pl.* IV.

(4) P.-P. GRASSÉ, *Traité de Zoologie*, I, fasc. 2, 1953, p. 546-633.

(Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, Faculté des Sciences, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.)

PARASITOLOGIE. — *Équilibre des espèces et phénomènes de vicariance dans les populations de Nématodes parasites du côlon des Tortues terrestres.* Note (*) de Mme **Annie J. Petter**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Plusieurs types d'équilibre peuvent être réalisés entre les espèces d'Oxyures qui parasitent le côlon des Tortues terrestres. Chez les Tortues jeunes, on distingue un type évolué (cas des Tortues paléarctiques) et un type primitif (cas des *Pyxis* malgaches); un troisième type est réalisé chez les Tortues âgées où les Atractides dominent. Nous étudions en outre les nombreux cas de vicariance rencontrés chez ces espèces.

Le côlon des Tortues terrestres est habituellement parasité par un très grand nombre de Nématodes, formant une population composée de plusieurs espèces d'Oxyures qui cohabitent dans le même milieu et se maintiennent en équilibre.

1. Dans une Note précédente [1], nous avons étudié les caractères de l'équilibre réalisé chez les Tortues de la région paléarctique (*Testudo græca, Testudo hermanni, Testudo horsfieldii*). Elles sont parasitées par une dizaine d'espèces voisines appartenant au genre *Tachygonetria*, et une espèce appartenant au genre *Alæuris*. L'équilibre a les caractères suivants : certaines espèces sont représentées d'une manière beaucoup plus abondante que d'autres; les espèces les plus abondantes sont les moins évoluées au point de vue anatomique et paraissent avoir une biologie moins spécialisée; les espèces rares semblent se montrer plus résistantes en cas d'appauvrissement de la faune.

On retrouve les mêmes espèces chez les Tortues méditerranéennes, les Tortues iraniennes, les Tortues russes, mais il existe chez certaines d'entre elles, des variations morphologiques suivant la région géographique, constituant des vicariances à l'échelon subspécifique. Par exemple, chez les mâles des *Tachygonetria longicollis* parasitant les *Testudo horsfieldii* les spicules ne se terminent pas en pointe, mais sont brusquement tronqués au niveau de la deuxième paire de barbillons.

2. Nous avons pu étudier du même point de vue la population du côlon de *Pyxis arachnoïdes*, Tortue malgache très localisée. Nous retrouvons dans cette population un équilibre entre une dizaine d'espèces voisines, mais cet équilibre diffère par plusieurs caractères de celui qui est réalisé chez les Tortues paléarctiques :

1° Les espèces se répartissent en un plus grand nombre de genres (quatre espèces de *Tachygonetria*, trois espèces d'*Alæuris*, une espèce de *Thelandros*, une espèce de *Thaparia* et une espèce d'un genre nouveau).

2° L'ensemble de la population est plus primitif (nous considérons en effet le genre *Tachygonetria*, dépourvu d'ailes caudales et le plus souvent

de pointe caudale terminale chez le mâle, comme le plus évolué; en outre, la taille moyenne des espèces y est faible).

3° Il existe comme chez les Tortues paléarctiques des espèces plus abondamment représentées que d'autres, mais la différence de proportions entre espèces rares et espèces abondantes est moins marquée.

Il semble donc que nous puissions distinguer deux types d'équilibre dans les populations d'Oxyures de Tortues : un type évolué représenté chez les Tortues de la région paléarctique et un type primitif représenté chez les *Pyxis* de Madagascar et vraisemblablement chez les autres Tortues insulaires ou australes. En effet, d'après le travail de Walton (1942) [2] sur les Oxyures d'une Tortue des Galapagos et celui d'Ortlepp (1933) [3] sur *Testudo verroxii* d'Afrique du Sud, il semble que nous retrouvions chez ces Tortues le même type d'équilibre que chez la *Pyxis* : selon notre nomenclature, trois espèces d'*Alæuris* et un *Thaparia*, pour un seul *Tachygonetria*, sont décrits chez chacune d'elles.

Bien que l'ensemble de la population chez la *Pyxis* présente un déplacement vers les espèces primitives, plus de la moitié des espèces sont vicariantes d'espèces correspondantes de *Testudo græca*. Chez quatre d'entre elles, la vicariance est à l'échelon subspécifique : ceci implique pour ces espèces une origine très ancienne et une grande stabilité de caractères. Deux autres espèces possèdent des caractères qui leur sont propres, mais offrent avec deux espèces correspondantes de *Testudo græca* des affinités phylogéniques; *Thaparia domergui* n. sp. en particulier possède les caractères propres au genre *Thaparia*, mais montre une parenté certaine avec *Tachygonetria thapari* de la Tortue grecque; le genre *Thaparia*, plus primitif, s'est conservé dans les faunes insulaires ou australes.

3. Un troisième type d'équilibre paraît se rencontre dans toutes les régions du monde, chez les Tortues âgées. Celles-ci, en effet, sont envahies par les Atractides qui ont le même habitat que les Oxyures, mais sont vivipares et se reproduisent sur place. Nous proposons pour expliquer ce phénomène les hypothèses suivantes :

1° Il n'existe qu'une ou deux générations d'*Atractis* par an (ce que confirme le fait que dans une Tortue, les spécimens sont au même stade).

2° Chaque femelle d'*Atractis* donne naissance à environ quatre larves, dont semble-t-il trois deviendront femelles.

3° Très peu de larves passent dans le milieu extérieur et la mortalité est négligeable.

4° Le nombre des *Atractis* dans le côlon va donc augmenter chaque année selon une progression géométrique dont la raison semble proche de 3 et atteindre environ un million de spécimens une douzaine d'années après la primo-infestation.

Contrairement à ce qui est indiqué dans certaines publications, l'espèce *Atractis dactyluris* n'est pas cosmopolite; le genre *Atractis* présente au

contraire des vicariances très nombreuses. Chaque espèce et même sous-espèce de Tortue semble posséder son espèce propre d'*Atractis*. Il en est de même du genre *Labiduris*, mais celui-ci est limité aux régions australes.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) A. J. PETTER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2152.
(2) A. C. WALTON, *Proc. Helm. Soc. Washington*, 9, 1942, p. 1.
(3) R. J. ORTLEPP, *Onderstepoort Journ. Veter. Sc. An. Ind.*, 1, 1933, p. 99.

(*Laboratoire de Zoologie, Vers, Muséum national d'Histoire naturelle.*)

CYTOLOGIE. — *Détermination du poids sec nucléaire et dosage des acides désoxyribonucléiques dans des cultures de fibroblastes normaux.* Note (*) de M. **Roger Bassleer**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons comparé les résultats des dosages de poids sec nucléaire réalisés par microscopie interférentielle et ceux des dosages d'acides désoxyribonucléiques par cytophotométrie que nous avons obtenus pour des cellules individuelles prises au hasard dans une même culture de fibroblastes normaux. Il existe une belle concordance entre les histogrammes correspondant à chacune des deux méthodes.

Nous avons montré récemment [(1), (2)] que le poids sec total correspondant à l'aire de projection nucléaire de fibroblastes normaux de Souris ou de Poulet, vivants ou fixés, double pendant l'interphase, à l'occasion de la préparation à la mitose. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs [(3) à (6)] pour différents types cellulaires.

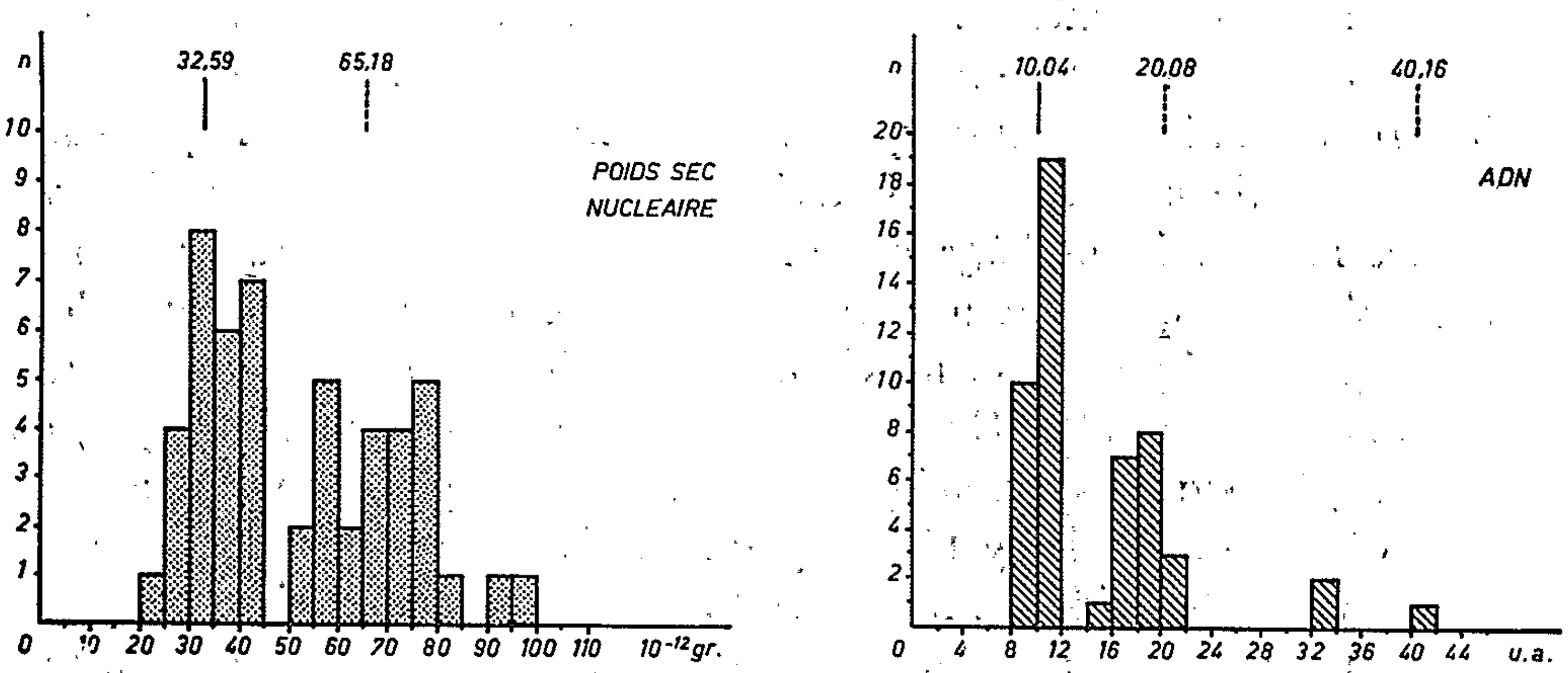
L'allure de l'histogramme que nous établissons pour chaque culture étudiée, à partir des mesures individuelles de poids sec nucléaire, varie assez fortement suivant l'âge de cette culture. Nous remarquons en effet de façon régulière que le pourcentage de noyaux à poids sec double, c'est-à-dire « préprophasique », est maximal vers la 30e heure pour des cultures de fibroblastes de Poulet. Or, c'est précisément vers ce moment que, dans ce matériel, les synthèses d'acides désoxyribonucléiques (DNA) sont le plus actives. C'est pourquoi, systématiquement dans chaque culture étudiée, nous avons dosé le poids sec nucléaire total après fixation histologique et à l'aide du microscope à interférence Baker puis, après avoir traité la même culture par la réaction de Feulgen, nous avons dosé les DNA par cytophotométrie en lumière visible. Cette façon de procéder nous permet donc de comparer pour la même culture, l'allure des deux histogrammes obtenus en dosant individuellement et au hasard le même nombre de noyaux par les deux méthodes. Notre technique de culture et de dosage du poids sec a été décrite antérieurement [(1), (2)]; quant à notre cytophotomètre, il est du type « scanning » avec intégrateur selon Deeley.

Un exemple typique de nos résultats est présenté dans la figure ci-contre. On peut y voir que dans une culture de fibroblastes de Souris âgée de 4 jours, il existe trois classes de noyaux, non seulement du point de vue du poids sec nucléaire, mais aussi pour les DNA. De plus, les pourcentages de noyaux correspondant à chacune de ces classes sont du même ordre de grandeur dans les deux histogrammes. Comme ceux des deux premières classes, les rares noyaux de la troisième classe, octoploïdes quant aux DNA, ont été rencontrés également dans des cultures de même type mais dosées vivantes (1). Ainsi, les histogrammes obtenus pour ce matériel par dosage du poids sec nucléaire total sur le vivant ou après fixation et par dosage des DNA ont pratiquement la même allure. Notons à propos de ces noyaux octoploïdes que leur présence dans les cultures, à côté d'autres anomalies,

semble bien être due au fait que ces cellules de Souris vivent dans un milieu nutritif contenant de l'extrait embryonnaire hétérospécifique (Poulet).

Des cultures de fibroblastes normaux de Poulet ont aussi été étudiées par les deux techniques; il existe pour chaque culture, dans les histogrammes relatifs au poids sec ou aux DNA, deux classes de noyaux dont l'importance relative est pratiquement la même. Une belle concordance entre les histogrammes obtenus pour le poids sec cellulaire ou nucléaire total et la teneur en DNA a aussi été observée récemment dans des populations de cellules hépatiques [(7), (8)] et de cellules tumorales d'ascite (5).

Nos résultats actuels ne peuvent évidemment pas nous renseigner sur l'importante question de savoir si les noyaux dont le poids sec total a doublé sont les mêmes que ceux dont la teneur en DNA est tétraploïde (préprophasique), mais nous pensons pouvoir y répondre très prochainement.



Comparaison du poids sec total
et de la teneur en DNA de noyaux de fibroblastes normaux de Souris
situés dans une même culture.

Dans cette culture âgée de 4 jours, 51 noyaux ont été dosés individuellement et au hasard, d'abord par la technique interférentielle, ensuite par cytophotométrie après réaction de Feulgen. En abscisses, d'une part poids sec nucléaire total exprimé en 10^{-12} g; d'autre part, teneur en DNA exprimée en unités arbitraires. Pour les DNA, la valeur 10,04 correspond à la teneur diploïde moyenne. En ordonnées, nombre de cellules pour chacune des classes de noyaux. Les traits pleins au haut de chaque histogramme correspondent à des valeurs observées, les pointillés à des valeurs obtenues en multipliant par 2 ou par 4 la moyenne de la première classe.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) R. Bassleer, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3220.
(2) R. Bassleer, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 30 novembre 1963 (sous presse).
(3) B. M. Richards, in *The Cell Nucleus*, Butterworths, London, 1960, p. 138-141.
(4) B. M. Richards et A. Bajer, *Exper. Cell Res.*, 22, 1961, p. 503-508.
(5) D. Killander, C. Ribbing, N. R. Ringertz et B. M. Richards, *Exper. Cell Res.*, 27, 1962, p. 63-69.
(6) J. Seed, *Nature*, 198, 1963, p. 147-153.
(7) R. Rigler, *Exper. Cell Res.*, 28, 1962, p. 260-268.
(8) R. Rigler, *Exper. Cell Res.*, 30, 1963, p. 160-170.

(Institut d'Histologie et Centre Anticancéreux de l'Université de Liège.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'agénésie expérimentale du mésonéphros n'influence pas le développement de la glande génitale chez les Amphibiens Anoures.* Note (*) de M. **Roger Cambar** et Mme **Jeanine Mesnage**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Deux éléments d'origine différente, le cortex et la médulla, contribuent essentiellement à la formation de la glande génitale des Amphibiens. La prévalence de l'un ou de l'autre, détermine l'orientation sexuelle de la gonade.

Il est le plus fréquemment admis que la médulla de la gonade est constituée par des cellules issues du blastème du mésonéphros. Celles-ci, sous l'aspect de plusieurs travées cellulaires compactes, colonisent la crête génitale, dont elles emplissent la cavité centrale. Il paraît donc possible de provoquer expériementalement, et de manière indirecte, l'agénésie de la médulla en empêchant la formation du mésonéphros. Puisque ce dernier se développe à la suite de l'action inductrice exercée par l'uretère primaire sur le blastème mésonéphrétique condensé à son contact [Cambar ([1])], il suffit de supprimer ce phénomène d'induction morphogénétique pour provoquer la totale agénésie du mésonéphros lui-même. Les résultats de telles expériences font l'objet de la présente Note.

Nous avons pratiqué l'ablation totale unilatérale, soit droite, soit gauche, de l'uretère primaire (et du pronéphros adjacent) chez l'embryon de Grenouille agile (*Rana dalmatina* Bon.). L'opération est effectuée au stade du bourgeon caudal, chez 250 embryons environ. Les individus opérés sont fixés à des dates échelonnées. Le développement de la glande génitale située du côté opéré est étudié et comparé à celui de la glande opposée, servant de témoin. Précisons que de nombreuses mesures effectuées chez des individus normaux n'ont fait apparaître aucune différence significative entre les gonades droite et gauche au cours de leur édification.

Résultats. — En l'absence de l'uretère primaire, le blastème mésonéphrétique présomptif reste de petite taille et totalement inorganisé. Il est constitué d'un petit nombre de cellules typiquement situées, groupées au voisinage immédiat de l'emplacement qu'aurait occupé l'uretère primaire. Cet amas cellulaire est donc normalement situé à la base des myotomes. Aucune altération du développement du mésonéphros n'apparaît du côté non opéré. Ce rein unique est de taille normale, bien que s'il est comparé à celui d'individus témoins, il soit légèrement plus volumineux chez les individus les plus âgés par suite de phénomènes d'hypertrophie compensatrice.

La glande génitale située du côté opéré se développe normalement. Aucune différence n'apparaît au cours de l'évolution des deux gonades d'une même larve. Cette affirmation est fondée sur des mesures très nombreuses

et variées, effectuées chez des individus opérés et témoins. Ce travail ne peut que résumer les diverses conclusions de cette longue étude quantitative, sans apporter de précisions numériques, par souci de brièveté.

Le volume de la gonade, son étendue antéro-postérieure ne subissent pas de variations notables. L'examen détaillé des structures internes a conduit aux mêmes résultats négatifs. La formation de la crête génitale n'est pas non plus, affectée par l'opération. En nombre normal, les gonocytes primordiaux colonisent la gonade dans les délais normaux. L'étude précise des modalités du développement de la médulla n'a pas apporté de résultats positifs. Ni le moment, ni la durée de sa formation ne sont modifiés, non plus le volume total de la médulla, le nombre moyen de ses cellules aux divers stades étudiés. En somme, aucune variation significative n'a pu être relevée entre les gonades appartenant à des individus opérés ou témoins.

Des recherches semblables, bien que moins étendues, ont été effectuées sur des larves de Crapaud commun (*Bufo bufo* L.); elles ont conduit à des résultats également négatifs.

Dès lors, il devient difficile d'admettre que des éléments cellulaires mésonéphrétiques, au sens strict, soient générateurs de la médulla. Nous pensons pouvoir trouver l'origine précise de cette dernière dans un blastème cellulaire interrénal, étendu sur tout le territoire uro-génital, et situé, chez la jeune larve, au-dessus de la racine dorsale du mésentère. Des observations précises, confirmées par divers résultats expérimentaux, feront l'objet d'un prochain travail, et viendront à l'appui de cette affirmation.

Nos conclusions concordent avec certaines observations rapportées par Vannini (1945) ([2]), chez les Anoures. Au contraire, elles sont en désaccord complet avec celles de Houillon (1956) ([3]), chez les Urodèles. En effet, cet auteur a démontré, par un brillant travail expérimental, qu'en l'absence unilatérale du mésonéphros, la médulla de la gonade située du côté opéré ne se développe pas. Il en résulte une atrophie accentuée de la gonade elle-même pouvant conduire à sa suppression. Une nouvelle fois, certains mécanismes morphogénétiques se révèlent donc être totalement différents sur les Anoures et les Urodèles. Néanmoins, à l'issue de recherches descriptives récentes effectuées chez *Pleurodeles Waltlii*, Mlle Certain (1961) ([4]) conclut à une origine commune, mais à une ségrégation très précoce, des trois lignées histogénétiques : tissu interrénal, mésonéphros, médulla gonadique. Elle se rapproche ainsi de nos conclusions concernant les Amphibiens Anoures.

L'explication précise de cette différence entre Anoures et Urodèles est encore difficile. Mais elle deviendrait plus aisée en supposant l'existence d'un unique blastème initial interrénal, dont le blastème mésonéphrétique proprement dit se séparerait plus ou moins précocement par migration de ses éléments en direction latérale.

C'est ainsi que, chez les Anoures, cette migration paraît plus tardive que chez les Urodèles, ce qui apporte un essai d'explication partielle puisque le blastème initial totipotent serait plus durable. Dès que ce dernier se divise en divers blastèmes de destinée différente, chacun de ceux-ci paraît être plus ou moins déterminé. Ainsi, après sa migration en direction latérale et, en consiquence, son isolement, le blastème du mésonéphros proprement dit ne paraît plus susceptible de participer à l'édification de la médulla gonadique.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) R. CAMBAR, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 82, 1948, p. 214-285.

(2) E. VANNINI, *Atti Ist. Ven. Sc. Lett. Art.*, 104, 1945, p. 55-61.

(3) CH. HOUILLON, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 90, 1956, p. 360-440.

(4) Mlle PH. CERTAIN, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 95, 1961, p. 134-148.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur les propriétés biochimiques d'un facteur morphogène agissant sur la différenciation des germes plumaires.* Note (*) de M. **Philippe Sengel** et Mme **Muriel Feigelson** (1), présentée par M. Étienne Wolff.

Le facteur morphogène contenu dans l'extrait de cerveau de Poulet est dialysable et résiste à l'hydrolyse par la trypsine, la papaïne, l'acide chlorhydrique et la soude.

Des recherches antérieures (2) ont montré que le système nerveux du Poulet contient un facteur capable de déclencher la formation des ébauches plumaires dans la peau indifférenciée de l'embryon de Poulet cultivée *in vitro*. Ce facteur s'est révélé stable à 100°C et insoluble dans l'éther ou l'acétone. Nous avons poursuivi l'étude de ses caractères physicochimiques en le soumettant à la dialyse, à l'action d'enzymes protéolytiques, à l'hydrolyse acide ou alcaline.

L'extrait aqueux de cerveau (EC) et son surnageant après ébullition (BS) ont été préparés à partir de cerveaux d'embryon de Poulet de 18 jours d'incubation selon une technique décrite précédemment (2). Les extraits traités ont été essayés sur des fragments de peau dorsale de stade o [5 à 6 jours d'incubation, *cf.* Sengel (3)] prélevés par paire de part et d'autre de la ligne médiodorsale et cultivés selon la technique de Wolff et Haffen (4). L'un des fragments est explanté sur le milieu contenant l'extrait traité à éprouver, son témoin controlatéral sur un milieu de référence, qui est soit un milieu peu favorable à la différenciation de la peau de stade o [milieu standard (St) de Wolff et Haffen (4)], soit le milieu contenant l'extrait EC ou BS non traité.

Les milieux sont composés de 7 vol de gélose à 1 % dans du liquide de Gey et de 3 vol d'extrait embryonnaire de Poulet à 50 % dans du liquide de Tyrode pénicilliné (50 U.Oxford/ml) ; à ces deux ingrédients, communs à tous les milieux, on ajoute 3 vol d'un liquide propre à chacun d'eux : liquide de Tyrode dans le cas du milieu St, extrait EC ou BS dans le cas de l'un ou l'autre des milieux témoins à base d'extrait de cerveau, extrait traité dans le cas des milieux expérimentaux.

1. *Dialyse* (*fig.* 1 et 2). — L'extrait aqueux EC est dialysé dans un tube à dialyse (Viskings) contre deux cents fois son volume de liquide de Tyrode, en agitation continue à 5°C. Le liquide de Tyrode est changé quatre fois pendant les 25 h que dure la dialyse. La fraction restant dans le tube (ECD) est incorporée dans les milieux. Deux séries ont été réalisées : ECD-EC et ECD-St.

La fraction ECD, constituée par les grosses molécules de l'extrait de cerveau, a perdu presque toute activité morphogène. Ce résultat montre que le facteur actif n'est pas une macromolécule.

2. *Action de la trypsine* (*fig.* 3, 4 et 5). — La fraction BS, surnageant de l'extrait de cerveau bouilli, est soumise à l'action d'une solution à 0,1 % de trypsine tamponnée à pH 7,6 (tampon au phosphate de sodium 0,05 M). Après 1 h d'incubation à 38°C, l'enzyme est inactivée par chauffage à 100°C pendant 10 mn, puis par addition de sérum de Cheval à raison de 5 vol pour 100. L'enzyme dénaturée est éliminée par centrifugation ; le surnageant, BST, est incorporé dans les milieux.

On prépare de même une fraction témoin, BSTi, qu'on soumet aux mêmes traitements que la fraction BST, sauf que la trypsine est inactivée avant l'incubation à 38°C. La fraction témoin BS est également tamponnée à pH 7,6.

Trois séries ont été réalisées : BST-BS, BSTi-BST et BST-St. Il n'y a pas de différences significatives entre l'activité morphogène de la fraction BST et celle de la fraction BS. L'augmentation très significative de l'activité de l'extrait traité par la trypsine inhibée (BSTi) par rapport à celle de la fraction BST reste cependant inexpliquée.

Quoi qu'il en soit, la trypsine ne détruit pas le facteur morphogène. Des expériences semblables réalisées avec la papaïne au lieu de la trypsine ont abouti au même résultat : l'activité morphogène est conservée. Il est donc peu vraisemblable que le facteur en question soit un polypeptide.

3. *Hydrolyse acide* (*fig.* 6 et 7). — La fraction BS est soumise à l'action d'une solution décinormale de HCl pendant 1 h à 100°C. Après neutralisation par NaOH, la fraction hydrolysée, BSa, est incorporée dans les milieux. Deux séries ont été réalisées : BSa-BS et BSa-St.

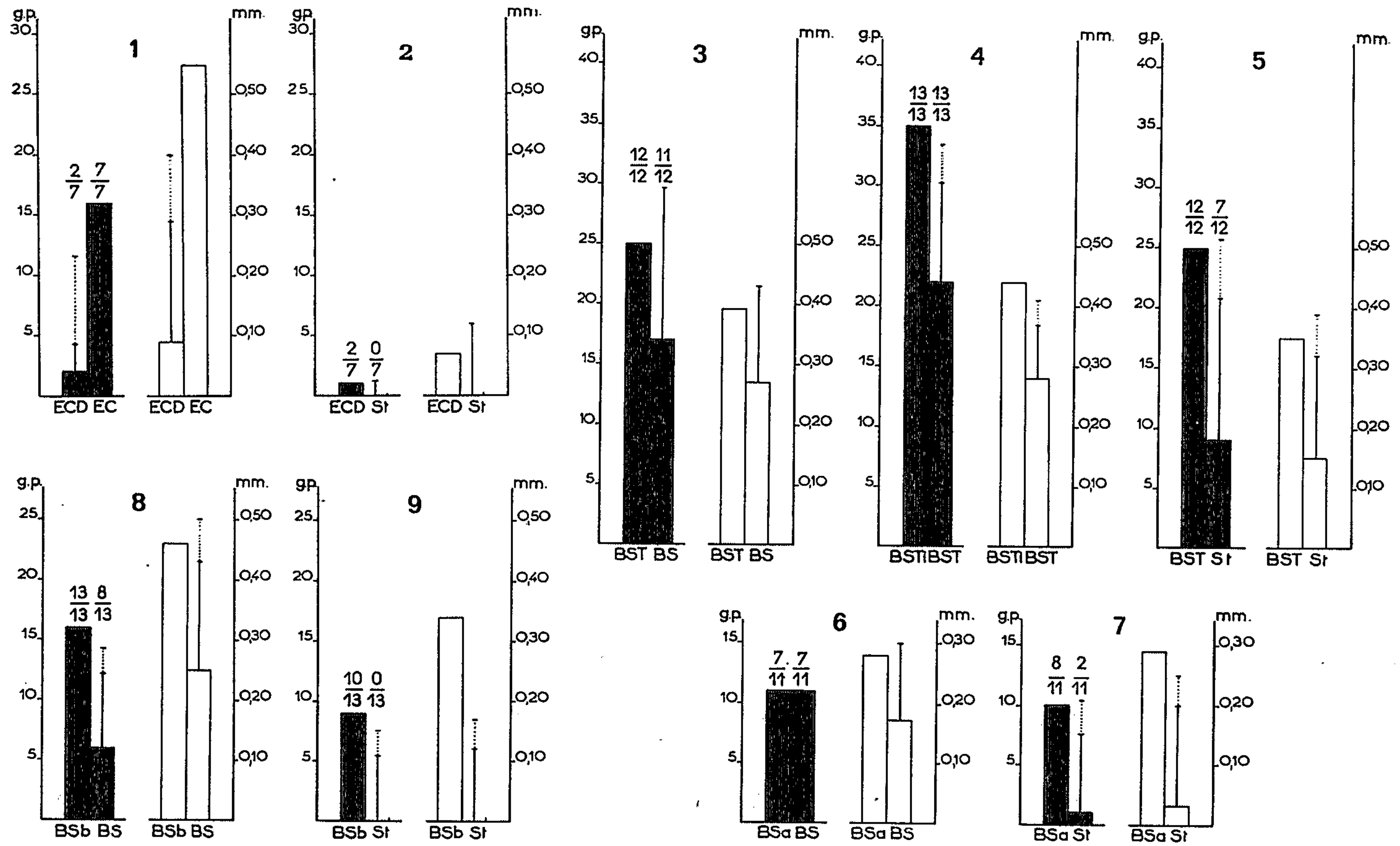
Sur le milieu à base d'extrait hydrolysé par l'acide BSa, comme sur le milieu témoin contenant la fraction BS, 7 explants sur 11 se sont différenciés. Le nombre et la longueur des germes plumaires sont sensiblement égaux sur l'un et l'autre milieux.

L'hydrolyse acide modérée n'affecte nullement le facteur morphogène. Celui-ci n'est donc ni un acide nucléique ni un oligonucléotide.

4. *Hydrolyse alcaline* (*fig.* 8 et 9). — La fraction BS est soumise à l'action d'une solution décinormale de NaOH pendant 1 h à 100°C. Après neutralisation par HCl, la fraction hydrolysée, BSb, est incorporée dans les milieux. Deux séries ont été réalisées : BSb-BS et BSb-St.

Tous les explants se sont différenciés sur le milieu contenant la fraction BSb, 8 seulement sur 13 sur le milieu témoin contenant la fraction BS. De plus, en présence de la fraction BSb, les germes plumaires sont significativement plus nombreux et plus longs que dans le cas de la fraction BS.

L'hydrolyse alcaline modérée ne détruit donc pas le facteur morphogène, mais semble, au contraire, renforcer son action. Cette observation suggère que le facteur morphogène est une petite molécule, tantôt libre, tantôt engagée dans une combinaison susceptible d'être rompue par un alcali.



Nombre moyen de germes plumaires par explant (g. p.) et longueur moyenne des germes plumaires (en millimètres) après 9 jours de culture sur les milieux contenant les diverses fractions à éprouver : BS, surnageant de l'extrait de cerveau bouilli; BSa, fraction BS hydrolysée par HCl N/10; BSb, fraction BS hydrolysée par NaOH N/10; BST, fraction BS hydrolysée par la trypsine; BSTi, fraction BS témoin soumise à l'action de la trypsine inactivée; EC, extrait aqueux de cerveau; ECD, extrait de cerveau dialysé (grosses molécules); St, milieu standard témoin. Les nombres fractionnaires indiquent le nombre d'explants s'étant différenciés par rapport au nombre total d'explants. Signification statistique de la différence de hauteur de deux colonnes contiguës : trait plein, P = 0,05; pointillé, P = 0,01.

C'est pourquoi nous avons essayé directement divers constituants des acides ribonucléiques et de la glutamine. Mais aucune des substances éprouvées (adénine, guanine, cytosine, uracile, les nucléosides et les nucléotides de ces bases, ainsi que l'acide glutamique, incorporés individuellement dans les milieux à la concentration de $0,8.10^{-4}$ M) n'a manifesté la moindre activité morphogène sur la peau indifférenciée.

Conclusions. — Les substances responsables de l'action morphogène de l'extrait de cerveau de Poulet sur la différenciation des germes plumaires en culture *in vitro* sont dialysables et résistent à l'hydrolyse par la trypsine, la papaïne, l'acide chlorhydrique N/10 et la soude N/10. Le traitement d'une fraction soluble de l'extrait de cerveau par NaOH N/10 à 100°C augmente l'activité morphogène. Il en résulte que le facteur morphogène n'est vraisemblablement pas un polypeptide ; ce n'est ni un acide nucléique ni un oligonucléotide ; c'est une petite molécule, qui se trouve dans la cellule neurale d'une part à l'état libre, d'autre part sous la forme d'une combinaison hydrolysable par un alcali.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) Mme M. Feigelson, hôte du laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France pendant l'année 1962-1963, était titulaire d'un *United States Public Health Service Postdoctoral Fellowship*. Son adresse actuelle : Department of Biochemistry, Columbia University, New York, New York, U. S. A.

(2) P. Sengel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 924 et *Arch. Anat. Histol. Embryol. norm. exp.*, 44 (suppl.), 1961, p. 215-239.

(3) *Ann. des Sc. nat. Zool.*, 20, 1958, p. 431-514.

(4) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396 et *Texas Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)

NUTRITION. — *Sur les aptitudes anabolisantes de la Truie en gestation et en lactation : cas d'un niveau alimentaire restreint pendant la gestation et large pendant la lactation.* Note (*) (1) de M. **Emmanuel Salmon-Legagneur**, présentée par M. Robert Courrier.

L'anabolisme azoté de la Truie gestante peut se poursuivre pendant la lactation si le niveau alimentaire est élevé. Dans les mêmes conditions, il n'apparaît pas d'anabolisme énergétique et une mobilisation lipidique survient au cours de la lactation.

Cette expérience, qui porte sur deux truies placées en cage de métabolisme au cours d'un cycle complet de reproduction (gestation, lactation, repos), a pour objet une comparaison de l'utilisation métabolique de l'azote et de l'énergie dans le cas d'un régime alimentaire successivement restreint, puis abondant.

Pendant la gestation, les truies d'un poids respectif de 210 et 220 kg recevaient chaque jour 2,5 kg d'un aliment équilibré contenant 107 g de matières azotées et 3,64 Mcal/kg; puis pendant la lactation, une quantité variable suivant l'appétit d'un aliment apportant 167 g de matières azotées et 3,80 Mcal/kg. Après le sevrage, les animaux étaient soumis à une période de repos de trois semaines avec le régime de gestation.

L'étude des bilans comprenait, outre l'analyse des teneurs en azote (kjeldahl) et en énergie (bombe calorimétrique) des ingestas et excretas, celle des différents produits de la conception et des échantillons hebdomadaires de lait. Les truies étaient pesées chaque semaine et les variations d'adiposité étaient mesurées aux ultrasons.

Les principaux résultats sont rapportés dans les tableaux I et II.

Métabolisme de l'azote. — Malgré leur ration restreinte, les deux truies ont réalisé des prises de poids importantes pendant la gestation.

Par comparaison avec les résultats de la période de repos prise comme témoin, le phénomène paraît lié avant tout à une amélioration de la rétention azotée chez la gestante qui apparaît dès le début de la gestation et s'accentue pendant les six dernières semaines de gestation, c'est-à-dire au moment de la grande poussée pondérale des fœtus. Par contre, la digestibilité a tendance à diminuer légèrement à mesure que la gestation avance, phénomène qu'on peut rapprocher des modifications des organes digestifs à cette époque (2).

La parturition se solde par un départ massif d'azote dans les différents produits de la conception, mais laisse toutefois un bénéfice important à la mère, respectivement 895 et 805 g d'azote, soit environ 5 kg de protéines. Compte tenu du gain de poids, les tissus maternels édifiés pendant la gestation ont une teneur en protéine de 15 et 12 %, qui paraît plus faible que celle des tissus édifiés pendant la période de repos.

Cette différence provient sans doute d'une plus grande hydratation des tissus chez les gestantes.

Pendant la lactation, l'ingéré azoté croît rapidement et permet dès la fin de la première semaine d'équilibrer les pertes constituées par le lait et les excréments. Le bilan est alors positif et la Truie retient à son profit une quantité non négligeable de l'azote ingéré. Ce résultat est inhabituel, car il est beaucoup plus fréquent que les truies perdent de l'azote corporel pendant la majeure partie de la lactation ([3]). Dans notre expérience, il est possible que la succession d'un niveau alimentaire restreint au cours de la gestation et d'un niveau élevé pendant la lactation ait modifié l'allure classique du phénomène. En outre, cet anabolisme de lactation ne s'accompagne pas d'une prise de poids, ce qui sous-entend qu'il y a soit une évolution de la répartition des différents compartiments corporels, soit une modification individuelle de la masse de certains organes (foie, reins, muscles).

Métabolisme énergétique. — Contrairement à ce qui se passe pour l'azote, et en dépit d'une légère diminution du catabolisme urinaire, on ne note pas d'augmentation de l'énergie métabolisable au cours de la gestation. Par comparaison avec la période de repos, la digestibilité (C. U. D.) et l'énergie métabolisable ont tendance à diminuer légèrement au cours de la gestation. Compte tenu de la nature des tissus élaborés pendant les deux périodes (davantage de tissu lipidique pendant la période de repos et davantage de tissu protéique pendant la gestation), les quantités d'énergie retenues paraissent voisines dans les deux cas. Il en résulte que les pertes sous forme de chaleur (entretien + A. D. S.) sont également du même ordre.

A cause de la brièveté et de la complexité du phénomène, il est impossible d'établir un bilan, même approximatif, des quantités d'énergie métabolisées pendant la parturition. Mais un point toutefois doit être souligné : le bilan pondéral des pertes à la parturition (perte de poids total — produits de la conception) fait apparaître chez les deux truies des pertes résiduelles respectives de 2,7 et 3,4 kg qui correspondent vraisemblablement, pour la plus grande part, à un départ d'eau par perspiration. Assez arbitrairement, on peut évaluer cette dépense spécifique liée à la parturition à un minimum de 1,57 et 1,97 Mcal, chaleur de vaporisation de l'eau, soit environ 20 à 30 % de l'énergie métabolisable ingérée.

Pendant la lactation, on observe également une augmentation des pertes de chaleur qui paraît liée à l'élévation de l'ingéré énergétique, mais provient aussi de la dépense spécifique de lactation signalée par Brody ([4]). Il en résulte que le besoin d'entretien de la Truie en lactation est sans doute plus élevé que celui des autres stades physiologiques. Par ailleurs, le rendement énergétique brut se situe aux environs de 40 %, valeur qui a tendance à décroître légèrement au cours de la lactation.

TABLEAU I.

Métabolisme de l'azote (grammes d'azote par jour).

Période.	Truie.	Durée (jours).	Variation de poids vif (kg).	Azote ingéré.	Azote excrété. Féces.	Azote excrété. Urine.	Azote absorbé.	C. U. D. (%) (a).	Azote du bilan. Azote retenu.	Azote du bilan. Lait et produits de la conception.	Rendement azoté brut (%) (b).
Gestation.....	A	116	+60	43,1	9,0	22,8	34,2	79,2	+ 11,4	-	33,3
	B	113	+68	43,3	10,5	21,7	32,7	75,7	+ 11,0	-	33,6
Parturition...	A	1	−22	54,7	6,4	5,1	48,3	88,3	−373,7	+416,9 (c)	-
	B	1	−25	54,9	10,3	1,1	44,7	81,3	−408,4	+452,0 (d)	-
Lactation.....	A	61	−14	146,3	20,5	57,3	125,8	85,9	+ 16,8	+ 51,6	54,4
	B	62	−22	149,4	21,9	41,5	127,5	85,4	+ 32,0	+ 53,9	67,4
Repos........	A	21	+ 4	44,7	7,6	32,2	37,0	82,9	+ 4,9	-	13,2
	B	21	+ 2	44,7	8,1	31,3	36,6	81,9	+ 5,2	-	14,3

(a) C. U. D. : azote absorbé/azote ingéré.
(b) Rendement : azote du bilan/azote absorbé.
(c) A : porcelets, 299,2; placenta, 27,3; liquide amniotique, 4,4; colostrum, 86,0.
(d) B : porcelets, 316,3; placenta, 29,1; liquide amniotique, 5,8; colostrum, 100,8.

TABLEAU II.

Métabolisme de l'énergie (mégacalories par jour).

Période.	Truie.	Énergie ingérée	Énergie excrétée. Féces.	Énergie excrétée. Urine.	Énergie excrétée. Gaz (a).	Énergie absorbée.	C. U. D. (%) (b).	Énergie méta-bolisable.	Énergie du bilan. Tissu azoté (c).	Énergie du bilan. Tissu adipeux (d).	Énergie du bilan. Lait et produits de la conception.	Énergie perdue chaleur (e).	Rendement éner-gétique brut (%) (f).
Gestation.....	A	9,10	1,49	0,13	0,23	7,61	83,6	7,25	+0,40	+0,42	-	6,43	10,8
	B	9,10	1,40	0,12	0,23	7,70	84,6	7,35	+0,38	+0,52	-	6,45	11,7
Parturition...	A	7,83	0,37	0,03	0,18	7,46	95,4	7,25	-	?	+21,66 (g)	?	-
	B	7,83	1,20	0,06	0,18	6,63	84,6	6,39	-	?	+22,76 (h)	?	-
Lactation.....	A	20,13	2,67	0,29	0,50	17,46	86,7	16,67	+0,59	−1,09	+ 7,36	8,81	39,3
	B	20,93	2,72	0,22	0,52	18,21	87,0	17,47	+1,12	−1,14	+ 6,92	10,53	38,0
Repos........	A	9,16	1,15	0,17	0,23	8,01	87,4	7,61	+0,17	+0,67	-	6,78	10,5
	B	9,16	1,27	0,28	0,23	7,89	86,1	7,48	+0,18	+0,32	-	6,78	6,3

(a) Selon Breirem, 1939.
(b) Énergie absorbée/énergie ingérée.
(c) Calculé à partir de l'azote retenu.
(d) Calculé à partir des variations d'épaisseur du tissu adipeux sous-cutané.
(e) Énergie métabolisable — énergie du bilan.
(f) Énergie du bilan/énergie absorbée.
(g) A : porcelets, 15,4; placenta, 1,2; liquide amniotique, 0,2; colostrum, 4,9.
(h) B : porcelets, 15,6; placenta, 1,2; liquide amniotique, 0,3; colostrum, 5,6.

Comme pour l'azote, l'utilisation de l'énergie au cours de la lactation paraît supérieure à celle des autres stades physiologiques. Une différence apparaît toutefois entre les deux métabolismes : la Truie qui, sous certaines conditions, peut retenir de l'azote dans ses tissus pendant la lactation paraît incapable de prévenir le catabolisme de ses tissus adipeux.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Huguette Dewulf et J. Rettagliati.

(2) E. Salmon-Legagneur et J. Jacquot, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 544.

(3) W. Lenkeit, J. O. Gutte et A. Kirchoff, *Z. Tierern. Futterm.*, 11, 1956, p. 323.

(4) S. Brody, *Bioenergetics and growth*, Rheinold, New-York, 1945.

(Station de Recherches sur l'Élevage des Porcs, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

ENDOCRINOLOGIE COMPARÉE. — *Sur l'évolution du système neurosécréteur de* Mytilus Galloprovincialis *Lmk. (Mollusque lamellibranche) lors de variations de la salinité.* Note (*) de MM. **Pierre Lubet** et **Jean-Pierre Pujol**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'étude histologique permet de mettre en évidence des variations de la neurosécrétion des ganglions cérébroïdes lors d'un stress osmotique. Ces modifications semblent suggérer une relation entre l'activité sécrétrice et les échanges d'eau de l'organisme avec le milieu ambiant.

Depuis que Gabe [1] a décrit pour la première fois des cellules neurosécrétrices dans le système nerveux des Lamellibranches on a pu montrer, qu'il existait une relation entre l'activité neurosécrétrice de certaines cellules des ganglions cérébroïdes et le déroulement du cycle sexuel. L'un d'entre nous, Lubet [[2], [3]], chez *Mytilus edulis* L. et *Chlamys varia* L. a mis en évidence un synchronisme entre la séquence neurosécrétrice et les étapes des phénomènes sexuels; l'élaboration et l'accumulation du produit de neurosécrétion ayant lieu au cours de la gamétogénèse et l'évacuation pendant la maturité des gamètes, peu de jours avant leur émission. Antheunisse [4], dans un Mémoire récent, arrive à des conclusions très voisines chez un Lamellibranche d'eau douce : *Dreissena polymorpha* Pallas.

Dans le cadre de nos investigations sur l'osmorégulation chez les Bivalves, nous avons voulu rechercher quelles pouvaient être les incidences éventuelles d'un facteur externe, la salinité du milieu, sur l'activité neurosécrétrice.

De septembre 1962 à septembre 1963, nous avons réalisé plusieurs expériences au cours desquelles une centaine d'animaux ont été fixés au liquide de Bouin-Hollande. Les ganglions ont été disséqués et les coupes sériées obtenues ont été traitées par la fuchsine paraldéhyde selon Gabe [5]. Par ailleurs, le stade sexuel des animaux témoins comme des animaux soumis à la variation osmotique, a été déterminé à l'aide de coupes réalisées dans le manteau et colorées par le trichromique de Prenant-Gabe.

L'élévation ou la chute de salinité du milieu a été réalisée progressivement par addition de sel marin brut ou par addition d'eau douce, à l'eau de mer normale (S = 37 à 38 $^{0}/_{00}$). Dans le premier cas, la salinité atteint 45 $^{0}/_{00}$ le premier jour, puis 55 à 60 $^{0}/_{00}$ le second, dans le second cas, la salinité est abaissée à 25 $^{0}/_{00}$ environ en 24 h, puis à 15 ou 20 $^{0}/_{00}$ les 24 h suivantes.

Résultats. — 1. *Milieu dessalé.* — Nous avons pu mettre en évidence chez les animaux traités des modifications au niveau des cellules neurosécrétrices des ganglions cérébroïdes. Si le phénomène peut être constaté à toute époque de l'année, il est cependant particulièrement net vers la fin de l'été (août-septembre) pendant la phase de gamétogenèse qui suit la période de repos sexuel, phase à laquelle correspond une forte intensité fuchsinophile des cellules neurosécrétrices.

Chez les animaux témoins ces éléments offrent l'image d'une synthèse active du produit de neurosécrétion. Quelquefois, celui-ci se présente sous forme de grains intra-cytoplasmiques mais, le plus souvent, nous avons déjà une fusion de ces grains en une grosse flaque occupant une partie ou la totalité de la cellule.

L'observation comparative des animaux témoins et des animaux traités montre que, chez ces derniers, au contraire, la neurosécrétion est beaucoup moins importante. Les éléments neurosécréteurs présentent des images de vidange axonale. Le cône axonal se colore alors intensément et il est souvent possible de distinguer des grains de sécrétion à son niveau. Une ou deux vacuoles situées à la partie postérieure de la cellule, semblent indiquer que le produit de neurosécrétion a disparu et gagné la région axonale. Les images de vidange sont plus nettes sur les individus au deuxième jour (S = 15 ‰ environ) qu'au premier (S = 25 ‰ environ). Le nombre de cellules neurosécrétrices paraît même inférieur à celui des témoins, probablement parce que certaines ont déjà perdu tout leur produit de neurosécrétion et, du même coup, leur affinité tinctoriale.

2. *Milieu sursalé.* — Une élévation de la salinité semble, au contraire, provoquer l'accumulation du neurosécrétat. En effet, chez les animaux soumis à un milieu sursalé, ces éléments sont beaucoup plus colorables. Ceci est d'autant plus visible qu'on s'adresse à des individus fixés à la fin juillet ou début août (stades sexuels 0 ou 1). A cette période la neurosécrétion semble limitée chez les témoins à un petit nombre de cellules peu colorées et de faibles dimensions. On aperçoit seulement quelques grains de sécrétion dans le cytoplasme.

Les cellules neurosécrétrices des sujets traités présentent, au contraire, des images d'élaboration active, caractérisées par une densité de grains plus élevée et le plus souvent même, par une flaque importante de neurosécrétat. Parallèlement, le diamètre du nucléole paraît avoir augmenté. Il semble, par ailleurs, que ce choc osmotique déclenche l'activité de certaines cellules jusque-là au repos, si l'on en juge par le nombre sensiblement plus élevé des cellules fuchsinophiles.

Il est à noter qu'une même variation de salinité a un effet plus sensible sur l'activité neurosécrétrice quand cette variation se produit dans le sens de l'augmentation que lorsqu'elle a lieu en sens inverse.

Conclusions. — 1. Un milieu dessalé déclenche une vidange des cellules neurosécrétrices, un milieu sursalé au contraire provoque une accumulation de neurosécrétat au niveau des ganglions cérébroïdes de *Mytilus galloprovincialis* Lmk.

2. Aucune modification sensible n'a pu à ce jour être constatée dans le reste du système neurosécréteur, en particulier dans les ganglions viscéraux ou pédieux.

3. Pour une variation de même amplitude, l'effet est plus sensible lors d'une élévation de salinité. Ceci s'explique peut-être par le fait qu'un milieu sursalé représente un stress beaucoup plus inhabituel pour les moules de la rade de Toulon où il est plus fréquent de constater une diminution de salinité due aux pluies, qu'une élévation de salinité.

4. Des modifications de la neurosécrétion que nous avons pu observer chez *Mytilus galloprovincialis* Lmk. suggèrent une relation entre l'activité neurohumorale et les échanges d'eau de l'organisme avec le milieu extérieur et sont, par là même, à rapprocher de celles constatées par Lever et coll. [(6), (7)] chez un *Pulmoné* d'eau douce : *Lymnea stagnalis.*

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) M. Gabe, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1810.

(2) P. Lubet, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 119.

(3) P. Lubet, *Mém. Inst. Sc. Tech. Pêches Mar.*, Paris, 23, nº 4, 1959, p. 396-545.

(4) L. J. Artheunisse, *Arch. Néerl. Zool.*, 15, nº 3, 1963, p. 237-314.

(5) M. Gabe, *Bull. Micr.*, Séries 2, 3, 1953, p. 153-162.

(6) J. Lever, Jeanne Lansen et T. A. de Viegler, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch.*, Séries C, 64, 1961, p. 531-542.

(7) J. Lever et J. Joosse, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch.*, Séries C, 64, 1961, p. 630-639.

(*Laboratoire de Physiologie générale et comparée de la Faculté des Sciences de Lyon* et *Station Maritime de Biologie de Tamaris-sur-Mer, Var.*)

ENDOCRINOLOGIE COMPARÉE. — *Action de l'aldactone sur les corpuscules de Stannius de l'Anguille.* Note (*) de Mlle **Madeleine Olivereau**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'injection d'aldactone, l'antagoniste de l'action de l'aldostérone au niveau du tube rénal, provoque chez l'Anguille une modification de la structure histologique des corpuscules de Stannius et une hypertrophie nucléaire et nucléolaire très significative. Ces indices de stimulation fonctionnelle sont en faveur de l'hypothèse selon laquelle les corpuscules de Stannius participeraient à la régulation du métabolisme hydrominéral des Téléostéens.

Nos connaissances sur la physiologie des corpuscules de Stannius ont peu progressé depuis une Note [1] où nous énoncions l'hypothèse d'une participation de ces organes à la régulation du métabolisme hydrominéral au cours de la reproduction expérimentale de l'Anguille mâle. Cette hypothèse est voisine de celles émises par Rasquin [2] après l'observation de modifications cytologiques résultant de perturbations expérimentales de l'osmorégulation d'*Astyanax mexicanus*, et par Fontaine et Leloup-Hatey [3] à la suite de la mise en évidence de corticostéroïdes dans les corpuscules de Stannius du *Salmo salar* L. La détection de stéroïdes sexuels dans les corpuscules de Stannius de cette même espèce [4] conduit Fontaine [5] à souligner les analogies biochimiques existant entre ces organes et la corticosurrénale des Mammifères. Au contraire, la possibilité d'une synthèse de stéroïdes semble définitivement écartée chez *Anguilla anguilla* et *Conger conger* par Chieffi et Botte [6] qui n'ont pu mettre en évidence une réaction histochimique positive de la stéroïde-3β-ol déshydrogénase dans les corpuscules de Stannius de ces deux espèces.

Si l'aldostérone a été décelée dans le sang de plusieurs Poissons [7], on ignore le lieu de sa synthèse, l'interrénal ne présentant aucune zonation comparable à celle de la corticosurrénale des Mammifères. Il était donc intéressant de chercher à modifier la production d'aldostérone en utilisant l'une des spirolactones récemment synthétisées : l'aldactone [8]. Chez les Mammifères, l'administration de spirolactone s'oppose à l'action de l'aldostérone par liaison compétitive aux lieux normaux de sa fixation sur les protéines sériques [9] assurant son transport actif au niveau du tube rénal [[9] à [12]] et provoque une hypertrophie surrénalienne [13], une hyperproduction d'aldostérone par la glande étudiée *in vivo* et *in vitro* [14] et un accroissement de son excrétion urinaire [15]. Malheureusement, nous ne possédons aucune donnée biochimique sur l'action des spirolactones chez les Poissons. Un essai préliminaire (en collaboration avec A. N. Woodall) n'a pas fourni de résultat concluant sur l'équilibre hydrominéral et l'histologie corticosurrénalienne de la Truite, *Salmo gairdnerii*, après un traitement de courte durée, mais l'enkystement de l'aldactone injectée est probablement la cause de cet échec.

Cette expérience a été reprise chez 16 anguilles mâles, argentées, de poids compris entre 56 et 75 g, conservées en eau douce à 21 ± 1°C ; elles sont injectées tous les deux jours avec 25 mg d'aldactone en suspension dans 0,5 ml de solution isotonique de chlorure de sodium, et ont reçu 2, 4, 5, 6, 8 ou 9 injections dans la cavité générale ; elles sont sacrifiées 8 ou 24 h après la dernière injection, le produit étant bien résorbé. Les animaux deviennent rapidement asthéniques et plusieurs d'entre eux présentent une pigmentation assombrie et plus bronzée. Diverses glandes endocrines sont prélevées dès la section de la moelle épinière ; les corpuscules de Stannius sont fixés au milieu de Bouin alcoolique, coupés à une épaisseur de 5 μ et colorés par l'hémalun-éosine, l'acide periodique-fuchsine de Schiff (PAS) et le mélange de Cleveland-Wolfe. Le diamètre nucléaire est mesuré (diamètre des noyaux sphériques ou moyenne des deux axes des noyaux ellipsoïdaux), et le volume calculé.

Chez les 15 anguilles témoins conservées dans des conditions identiques, dont certaines ont reçu 1 à 10 injections d'un même volume de solution isotonique de ClNa, l'aspect des corpuscules de Stannius est similaire à celui précédemment décrit [1] : petites vésicules renfermant une lumière centrale mal délimitée, cellules fusiformes dont les limites sont peu visibles, contenant à la base des granulations colorables par les colorants acides et par le PAS. Les noyaux, ovales et étroits, sont disposés très irrégulièrement par rapport à la membrane conjonctive entourant les vésicules. Leur volume varie de 40 à 65 μ^3 si l'on considère les noyaux comme une sphère. En réalité, il y a une forte prédominance de noyaux ellipsoïdaux dont le volume ($4/3\ \pi\ ab^2$) est encore plus faible (20 à 38 μ^3). La présence de mitoses est tout à fait exceptionnelle.

TABLEAU.

	Solution isotonique de Cl Na.	Aldactone (25 mg par injection).					
Nombre d'injections......	0 à 10	2	4	5	6	8	9
Nombre d'animaux.......	15	2	5	5	1	2	1
Volume nucléaire (μ^3). Noyaux ovales.	20 à 38	–	–	–	–	–	–
Volume nucléaire (μ^3). Noyaux sphériques......	40 à 65	81,24	83,93	85,37	93,29	107,20	115,15
Moyenne des noyaux sphériques................	50,53±7,55	89,73±13,1					

Chez les anguilles traitées, dès la 2e injection, le noyau devient sphérique et le nucléole plus apparent. Après 4 ou 5 injections, l'activité mitotique est décelable (chez un animal, elle atteint 10 à 15 mitoses par coupe transversale d'un corpuscule de Stannius), le volume nucléaire s'accroît (tableau). Graduellement, les cellules périphériques des vésicules deviennent palissadiques, disposées perpendiculairement aux cloisons conjonctives, avec un cytoplasme beaucoup plus clair, s'appauvrissant en glycogène et en

granulations PAS positives. La membrane conjonctive disparaît en plusieurs endroits et les acini, initialement bien individualisés, perdent leur lumière et se transforment en cordons massifs, épaissis, plus ou moins anastomosés. Le noyau très hypertrophié, avec un gros nucléole, est situé plus régulièrement à la périphérie des cordons cellulaires. Le centre de ces derniers est occupé par des cellules polygonales au noyau également hypertrophié. Le volume nucléaire varie de 65 à 118,6 μ^3, selon la durée du traitement, avec une moyenne de $89,76 \pm 13,1$ μ^3 pour l'ensemble des traités ; au-delà de 6 injections, le volume de quelques noyaux géants dépasse 250 μ^3. La différence avec les témoins est statistiquement significative ($P < 0,005$).

Cette réaction histologique pourrait être interprétée comme le reflet d'une hypersécrétion d'aldostérone, selon les données obtenues chez les Mammifères, ou tout au moins d'une substance intervenant dans la régulation du métabolisme hydrominéral de l'Anguille, les glucocorticoïdes jouant également un rôle dans le contrôle de l'excrétion du sodium [(16), (17)]. Or, on sait que les corpuscules de Stannius contiennent de la corticostérone et de l'hydrocortisone chez *Salmo salar* L. (3) et que leur ablation est suivie d'une perte de sodium chez *Syciases* (18) ; toutefois, le terme de « glandulas adrenales » employé par Vargas et Concha (18) pour désigner les organes dont l'ablation avait été effectuée laissait planer une certaine équivoque sur la nature exacte de ceux-ci, mais une Communication personnelle nous a appris qu'il s'agissait bien de l'interrénal postérieur ou corpuscules de Stannius.

L'examen de l'interrénal des anguilles traitées par l'aldactone montre aussi une forte stimulation qui sera décrite ultérieurement. Il est actuellement impossible de préciser si l'aldactone exerce chez les Poissons une action aussi spécifique que chez les Mammifères et ne perturbe pas le métabolisme des glucocorticoïdes.

Ces modifications de la structure histologique des corpuscules de Stannius sont identiques à celles décrites après un traitement thyréo-stimulant entraînant également la spermatogenèse de l'Anguille (1). Chez les Mammifères, l'hyperthyroïdie provoque une augmentation du volume des espaces extracellulaires et de l'eau totale, peut-être par une variation de la sécrétion d'aldostérone (19). Il n'est pas impossible qu'un mécanisme similaire intervienne chez l'anguille soumise à une thyréostimulation prolongée et que les modifications structurales décrites reflètent un accroissement de la sécrétion d'une substance agissant sur l'équilibre hydrominéral de l'Anguille. C'est ce que nous essaierons de préciser par l'emploi d'autres inhibiteurs corticosurrénaliens, afin de rechercher si de nouveaux arguments histophysiologiques permettent de confirmer l'hypothèse émise.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) M. Olivereau, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 541.
(2) P. Rasquin, *Biol. Bull.*, 111, 1956, p. 399-409.
(3) M. Fontaine et J. Leloup-Hatey, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 468-469.

(4) L. Cedard et M. Fontaine, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3095.
(5) M. Fontaine, *Proc. XVIth Int. Congress of Zool.*, Washington, 3, 1963, p. 25-34.
(6) G. Chieffi et V. Botte, *Nature*, 200, 1963, p. 793-794.
(7) I. Chester Jones, J. G. Phillips et D. Bellamy, *Gen. Comp. Endocr.*, suppl. 1, 1962, p. 36-47.
(8) Aldactone ou SC 9420, ou 3-(3-oxo-7 α-acétylthio-17β-hydroxy-4-androstène-17α-yl) acide propionique γ-lactone, fournie par la Compagnie Searle de Chicago.
(9) E. T. Davidson et F. de Venuto, *Fed. Proc.*, 21, 1962, p. 188.
(10) C. M. Kagawa, *Endocrinology*, 67, 1960, p. 125.
(11) H. Kistler et T. F. Frawley, *J. clin. Endocr.*, 20, 1960, p. 1158-1167.
(12) J. D. Romani, R. Bernheim et F. Goosens, *Ann. Endocrinol.*, 24, 1963, p. 588-597.
(13) M. Nadasdi, *Endocrinology*, 69, 1961, p. 246-249.
(14) G. W. Kittinger, B. C. Wexler et B. F. Miller, *Proc. Soc. exper. Biol. Med.*, 105, 1960, p. 394-395.
(15) C. F. Bartter, P. Pronove et J. R. Gill Jr, *Amer. J. Med.*, 33, 1962, p. 811-828.
(16) I. Chester Jones, J. G. Phillips et W. N. Holmes, *Comparative Endocrinology*, A. Gorbman, 1958, p. 582-612.
(17) W. N. Holmes et D. G. Buttler, *J. Endocr.*, 25, 1963, p. 457-464.
(18) F. F. Vargas et J. B. Concha, *Invest. Zool. Chil.*, 3, 1957, p. 88-95.
(19) A. Tommaselli et E. Gravina, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 25-28.

(*Laboratoire de Physiologie, Institut Océanographique, 195, rue Saint-Jacques, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *De l'absorption intestinale du glycocolle chez la Roussette* (Scyliorhinus canicula). Note (*) de MM. **Maurice Buclon** et **Gabriel Pérès**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les quantités de glycocolle absorbées *in vivo* par l'intestin de la Roussette ne sont pas en relation linéaire avec les quantités administrées. La phloridzine exerce un effet défavorable sur la vitesse de transfert de l'acide aminé étudié. Ces deux résultats font envisager l'existence d'un mécanisme actif.

Les modalités de l'absorption intestinale des acides aminés chez les Poissons sont encore mal connues. Depuis deux années nous nous sommes attachés à l'étude de ce problème : après plusieurs essais sur des Téléostéens marins et d'eau douce [(1), (2), (3)], nous avons étendu le champ de nos investigations aux Élasmobranches.

Les travaux décrits ci-dessous ont été réalisés à la Station Maritime de Biologie de Tamaris au printemps 1963, sur des Roussettes (*Scyliorhinus canicula*) pêchées au large de Sanary. Les conditions expérimentales ayant été décrites en détail dans une de nos publications (1), nous nous bornerons à les résumer :

Les Poissons sont opérés sans interrompre la circulation d'eau au niveau des branchies et l'on introduit une solution d'acide aminé dans l'intestin entre deux ligatures; après suture on replace les sujets dans des bacs en eau courante. Au terme de l'expérience le taux d'absorption est déterminé par dosage comparatif entre le liquide introduit et le liquide résiduel.

La première partie de l'expérience est destinée à mettre en évidence l'effet de la concentration de la solution sur le taux de l'absorption intestinale. Les Roussettes utilisées sont des animaux mâles d'un poids moyen de 255 g, ayant séjourné 16 jours au jeûne en aquarium de laboratoire. La température de l'eau demeure constamment à 16°C. La salinité et l'oxygénation du milieu sont vérifiées. On introduit dans l'intestin 2 ml d'une solution de glycocolle aux concentrations suivantes : 0,3 M, 0,6 M, 0,9 M, 1,5 M et 1,8 M.

Au bout de 5 h d'absorption les animaux sont décapités, le sang recueilli pour la détermination d'un microhématocrite, l'intestin prélevé et perfusé avec une solution de NaCl à 36 g °/₀₀. Les dosages sont effectués à la ninhydrine selon une technique inspirée de Moore et Stein (4).

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

Ils tiennent compte de la quantité d'azote aminé présente dans l'intestin d'animaux témoins, qui s'élève à 1,01 mg.

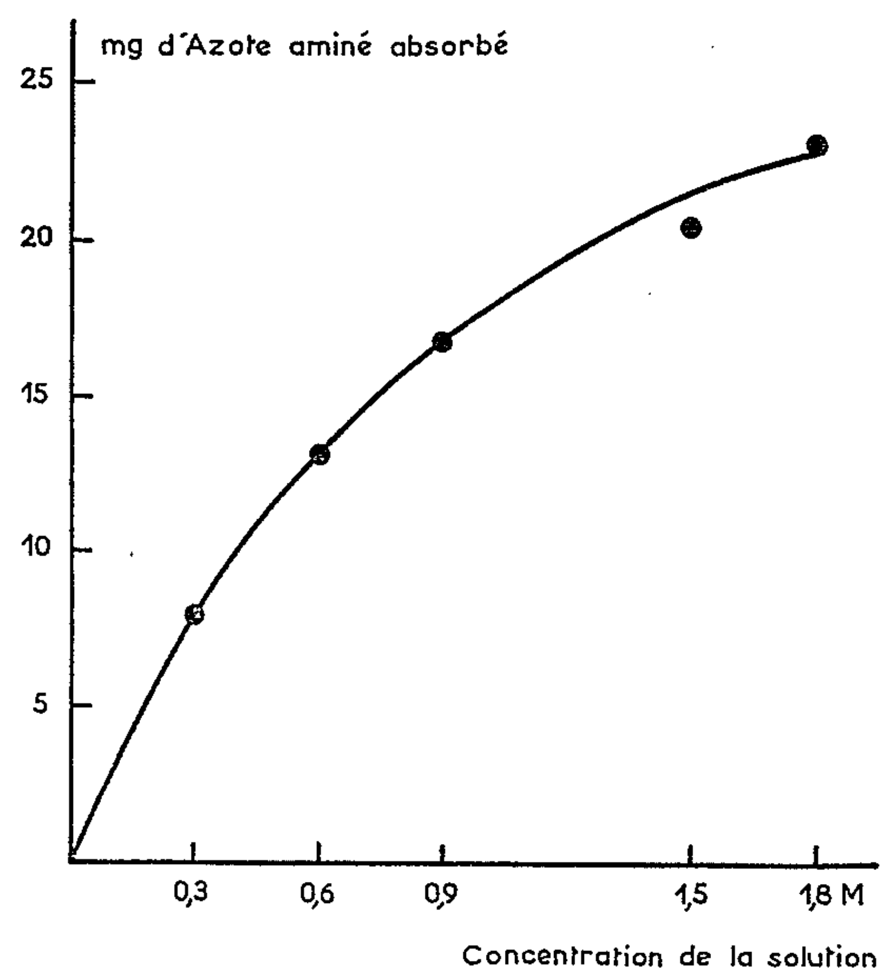
L'examen des résultats montre que les quantités absorbées ne croissent pas régulièrement lorsqu'on augmente la concentration. La courbe d'absorp-

tion tend vers une limite qu'il serait difficile de préciser car nous atteindrions rapidement le maximum de solubilité du glycocolle à la température considérée.

TABLEAU I.

Concentration de la solution.	Azote aminé introduit (mg).	Azote aminé absorbé (mg).	Pourcentage d'absorption.	Micro-hématocrite.	Nombre d'animaux.
0,3 M	8,40	7,97	94,9	24	6
0,6 M	17,05	13,24	77,6	22	6
0,9 M	26,10	16,78	64,3	22	6
1,5 M	43	20,51	47,7	20	6
1,8 M	51,9	23,09	44,5	21	5

La seconde partie de l'expérience a pour objet l'étude du blocage éventuel de l'absorption par la phloridzine. On sait que l'action de ce glucoside sur l'absorption intestinale des acides aminés chez le Mammifère a fait l'objet d'observations contradictoires par plusieurs auteurs [Nakazawa (5),



Quantités d'azote aminé absorbées en fonction de la concentration de la solution.

Wilson (6), Lundsgaard (7), Wertheimer (8), Öhnell et Höber (9)]. Voici comment nous avons procédé ici : à une solution de glycocolle M nous ajoutons une concentration 0,02 M de phloridzine. (Pour effectuer une dissolution parfaite on doit se placer à pH 9). Nous procédons ensuite comme il a été indiqué ci-dessus. Parallèlement, nous administrons une solution de glycocolle pure, amenée au même pH, à une série d'animaux témoins. Les autres conditions expérimentales sont respectivement les suivantes : poids des animaux, 205 g ; jeûne, 17 jours ; température, 22,5°C ; quantité administrée, 2 ml ; durée de l'absorption, 5 h.

Les résultats enregistrés sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Nature de la solution.	Azote aminé introduit (mg).	Azote aminé absorbé (mg).	Pourcentage d'absorption.	Sm.	Nombre d'animaux.
Glycocolle M + phloridzine 0,2 M, pH 9	28,64	14,71	51,3	1,72	9
Glycocolle M, pH 9	28,64	17,75	61,9	3,77	5

L'utilisation du calcul statistique et l'application du test t de Student conduisent à une valeur de 2,55 pour t ; la différence observée entre les animaux phloridzinés et les animaux témoins est donc statistiquement significative. On est alors autorisé à en déduire que, dans les conditions expérimentales choisies, la phloridzine exerce un effet défavorable sur l'absorption intestinale du glycocolle chez la Roussette. Cette conclusion est comparable à celle à laquelle nous avons abouti pour la Rascasse ([3]).

La confrontation des résultats obtenus dans les deux parties de l'expérimentation relatée ici laisse supposer l'intervention d'un mécanisme actif de transfert du glycocolle chez la Roussette. Nous nous efforcerons d'en préciser les modalités au cours de nouvelles expériences.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

([1]) G. Pérès, M. Buclon et J. Joud, *Bull. Soc. Sc. Vét. Méd. Comp.*, 64, 1962, p. 473.
([2]) M. Buclon, J. Joud et G. Pérès, *J. Physiol.*, Paris, 55, 1963, p. 214.
([3]) G. Pérès, M. Buclon et J. Joud, *C. R. Soc. Biol.*, 1963 (sous presse).
([4]) S. Moore et W. H. Stein, *J. B. C.*, 176, 1948, p. 367.
([5]) F. Nakazawa, *Tohoku J. Exper. Med.*, 3, 1922, p. 288.
([6]) R. H. Wilson, *J. B. C.*, 97, 1932, p. 497.
([7]) E. Lundsgaard, *Biochem. Z.*, 264, 1933, p. 209.
([8]) E. Wertheimer, *Arch. ges. Physiol.*, 233, 1934, p. 514.
([9]) R. Öhnell et R. Höber, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 13, 1939, p. 161.

(*Laboratoire de Physiologie de la Faculté des Sciences de Lyon et Station Maritime de Biologie de Tamaris-sur-Mer, Var.*)

BIOLOGIE. — *Influence de la rétention de soie sur la métamorphose d'un Hyménoptère* Nemeritis canescens *Grav.* (Ichneumonidæ). Note de M. **Edward Kurstak**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

De nombreuses larves d'Hyménoptères et de Lépidoptères sont plus ou moins séricigènes, mais à notre connaissance, la plupart des problèmes concernant la soie en général, ainsi que sa signification biologique ont été étudiés seulement chez les Lépidoptères [Abderhalden et Zumstein, 1932 (1); Allegret, 1956 (2); Courtois, 1928 (3); Couvreur et Clément, 1922 (4); Demjanovski et Bourova, 1951 (5); Gilson, 1894, (6); Grassé et Lesperon, 1934, (7); Lesperon, 1937 (8); Umeya, 1926 (9)].

Chez les Hyménoptères par contre, à l'exception d'une observation de Fabre, relative aux larves de Scolies, qui montre que le rejet de la soie est indispensable à la métamorphose, aucun travail ne semble exister.

Dans le présent travail, nous prenons en considération la signification biologique de la production de la soie chez *Nemeritis canescens* Grav. (*Hym. Ichneumonidæ*), parasite d'*Ephestia kühniella* Zell.

Au terme de son évolution, la larve du parasite se nymphose pratiquement toujours à l'intérieur de la dépouille de son hôte, en tapissant celle-ci d'une couche de soie en forme de cocon, et il en est de même pour les cas de nymphoses à l'intérieur des cocons soyeux de l'hôte. Il arrive parfois, que la larve en grossissant en fin de croissance, fasse éclater la dépouille de son hôte, surtout lorsque celui-ci a achevé sa chrysalidation; lorsqu'elle est ainsi en contact avec le milieu extérieur, constitué par la farine, elle ne tisse plus et n'achève plus son processus de métamorphose.

Nous nous sommes alors préoccupés de savoir s'il y avait une relation entre l'achèvement de la métamorphose et le fait de la rétention de la soie dans les glandes séricigènes chez des larves de *Nemeritis canescens* « éjectées » accidentellement dans la farine où elles ne peuvent trouver aucun support pour la fixation du fil de soie, qui semble être la condition nécessaire pour le tissage.

L'activité et la croissance de la larve « éjectée » de *Nemeritis canescens* diminuent progressivement; la teinte de l'insecte devient plus sombre, rougeâtre, brunâtre puis après 4-5 jours, sa coloration est complètement noire. A partir du moment où la larve devient brunâtre, elle ne donne plus aucun signe de vie.

Les larves ainsi mélanisées subissent une sorte de momification et se dessèchent sans être putréfiées. Sur 75 larves « sorties » occasionnellement de leur hôte et mises dans des petites boîtes plastiques de diamètre 4,5 mm

et dont le fond était couvert de farine, 69 (soit 92 %) d'entre elles sont mortes de la façon qui vient d'être décrite.

Les larves « sorties » tardivement, peu de temps avant le déclenchement de leur nymphose et ayant pu émettre une partie de leur soie avant la mise en place dans les récipients remplis de farine, où elles ne trouvent pas de support pour la fixation du fil de soie, meurent également en présentant toutefois un début de nymphose.

Nous avons cherché à connaître le comportement des larves de *N. canescens* « retirées » expérimentalement de leur hôte, c'est-à-dire de leur lieu habituel de nymphose et placées dans des conditions artificielles permettant le tissage de la soie. A cet effet, nous avons placé les larves entre des plis de papier filtre, ou papier carton ondulé, dans une petite boîte plastique, hermétiquement fermée et humidifiée, puis disposée dans une étuve obscure à 25°C. Les larves trouvant entre les plis du papier un point d'appui, de fixation du fil de soie, tissent une enveloppe avec des anomalies, mais se nymphosent puis donnent des imagos après une prolongation du cycle évolutif habituel d'environ deux jours en moyenne.

Sur 122 larves soumises à cette épreuve 101 ont atteint l'état imaginal, soit près de 83 %.

Cette démonstration éthologique nous conduit à admettre, chez cet Hyménoptère que la rétention de la soie a un effet inhibiteur sur la nymphose.

Les travaux concernant la signification biologique de la soie chez les larves de Lépidoptères, notamment ceux de Gilson (1890), Umeya (1926), Grasse et Lesperon (1934), Lesperon (1937), et plus récemment d'Allegret (1956) donnent à peu près la même conclusion que l'élimination de la soie dans la période correspondant à la construction du cocon, paraît indispensable à l'accomplissement de la métamorphose.

Lesperon (1937) parle même de toxicité de la soie retenue chez *Bombyx mori* après que Grassé et Lesperon (1934) aient précisé le rôle excréteur des glandes séricigènes en apportant des preuves expérimentales du comportement de ces glandes à l'aide de colorants basiques.

Allegret (1956) dans ses conclusions relatives aux essais de rétention de soie, sur certaines espèces de Lépidoptères, souligne que la mue nymphale est retardée lorsque les glandes séricigènes ne remplissent pas intégralement leur rôle. La soie serait donc un produit d'excrétion qui résulterait du blocage sous forme de protéines complexes, d'acides aminés dangereux par leur excès.

Il paraît vraisemblable, d'après les résultats de nos observations sur les larves d'un Hyménoptère *Nemeritis canescens* Grav., que les phénomènes évoqués se rapportent également à d'autres Insectes séricigènes et pas spécialement aux Lépidoptères.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) E. ABDERHALDEN et O. ZUMSTEIN, *Zeits. phys. Chemie*, 207, 1932, p. 141.

(2) P. ALLEGRET, *Études des glandes séricigènes des larves de Lépidoptères. Leur rôle dans la physiologie du développement* (*Thèse*, Paris, 1956).

(3) A. COURTOIS, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1575.

(4) E. COUVREUR et H. CLÉMENT, *C. R. Soc. Biol.*, 87, 1922, p. 1127.

(5) S. DEMJANOVSKI et A. A. BOUROVA, *Biokhimija S. S. S. R.*, 16, n° 1, 1951, p. 29.

(6) G. GILSON, *La cellule*, 10, 1894, p. 37.

(7) P.-P. GRASSÉ et L. LESPERON, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 618.

(8) L. LESPERON, *Recherches cytologiques et expérimentales sur la sécrétion de la soie et sur certains mécanismes excréteurs chez les Insectes. Thèse*, Paris (*Arch. Zool. Exper.*, 79, 1937).

(9) Y. UMEYA, *Bull. Siric. Exp. State Chosen*, 1, 1926, p. 27.

(*Station de Recherches de Lutte Biologique
et de Biocœnique, I. N. R. A., La Minière, par Versailles*).

BIOLOGIE. — *Effet de l'incorporation du 5-bromodésoxyuridine sur la mitose et la sensibilité aux rayons X.* Note (*) de Mlle **Marie Gontcharoff** et Mme **Baschini Rao**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On sait que les cellules bactériennes, les phages, les cellules de Mammifères en culture, en présence de certains analogues des bases puriques et pyrimidiques incorporent des quantités variables de ces analogues dans la molécule de DNA synthétisée *de novo* [(1), (2)]. Dans le matériel que nous avons utilisé, œufs d'oursins *Strongylocentrus purpuratus*, l'incorporation de 5-bromodésoxyuridine (=Budr) est de l'ordre de 25-30 % (3).

L'incorporation de Budr à la place de la thymidine dans les cellules provoque une augmentation du taux des mutations (4) anomalies et rupture des chromosomes (5), une augmentation de la sensibilité aux rayons X (6).

Ce travail a été entrepris pour répondre aux questions suivantes : *a.* l'incorporation du Budr dans l'œuf d'Oursin provoque-t-elle un retard dans la division cellulaire et à quel stade de la mitose ? — *b.* Y a t-il modification de la sensibilité aux rayons X des cellules traitées par le Budr ? cette sensibilité étant mesurée par un retard dans la divivision cellulaire. On rappelle que l'irradiation seule des œufs d'oursins provoque un retard dans la mitose (7), on rappelle également que la synthèse du DNA, pour la première division de la segmentation s'effectue 30 à 50 mn après la fécondation (8).

Les œufs de *St. purpuratus* sont fécondés dans une solution de 1°/oo de Budr dans de l'eau de mer et se développent dans ce milieu à 15°, les témoins se développent dans l'eau de mer dans des conditions identiques. Ensuite, 40-50 mn après fécondation et toutes les 5-10 mn on prélève des échantillons « traités », des échantillons « témoins » qu'on fixe et examine en contraste de phase pour préciser les stades de la mitose. D'autre part des échantillons sont prélevés et soumis à l'irradiation aux rayons X, 30 s, 52 r/s. Les résultats sont présentés sur les graphiques 1 *a* et 1 *b*. On dénombre les cellules ayant leurs chromosomes condensés, stade que nous définissons comme celui où, pour la première fois les chromosomes deviennent visibles sous le microscope à contraste de phase. Sont comptées toutes les cellules à ce stade ou ayant dépassé ce stade. D'autre part (*fig.* 1 *a*) si le temps de condensation est défini comme celui où 50 % des cellules ont leurs chromosomes condensés, on s'aperçoit que les cellules traitées par le Budr, condensent leurs chromosomes avec 15 mn de retard par rapport aux témoins.

Lorsque les œufs fécondés, non traités, sont soumis à l'irradiation aux rayons X, le retard dans la division atteint 55 mn; lorsqu'ils sont traités par le Budr et irradiés avec la même dose, le retard est de 63 mn (*fig.* 1 *a* et 1 *b*). Si les retards dus aux rayons X et au Budr sont additifs, on voit

clairement que le retard provoqué par l'irradiation seule est le même pour les deux échantillons et que les œufs traités par le Budr et irradiés ne présentent pas d'augmentation de sensibilité aux rayons X, si l'on prend comme critère le temps de condensation des chromosomes. Nous avons vu que les œufs traités par le Budr, dans les conditions de l'expérience présentent un retard. Cela est-il dû à une modification dans la rapidité de la synthèse du DNA ? On peut supposer que le Budr n'est pas incorporé aussi efficacement que la thymidine, rien chez l'Oursin ne permet actuellement ni de l'affirmer ni de l'infirmer. On sait cependant que chez *E. coli*,

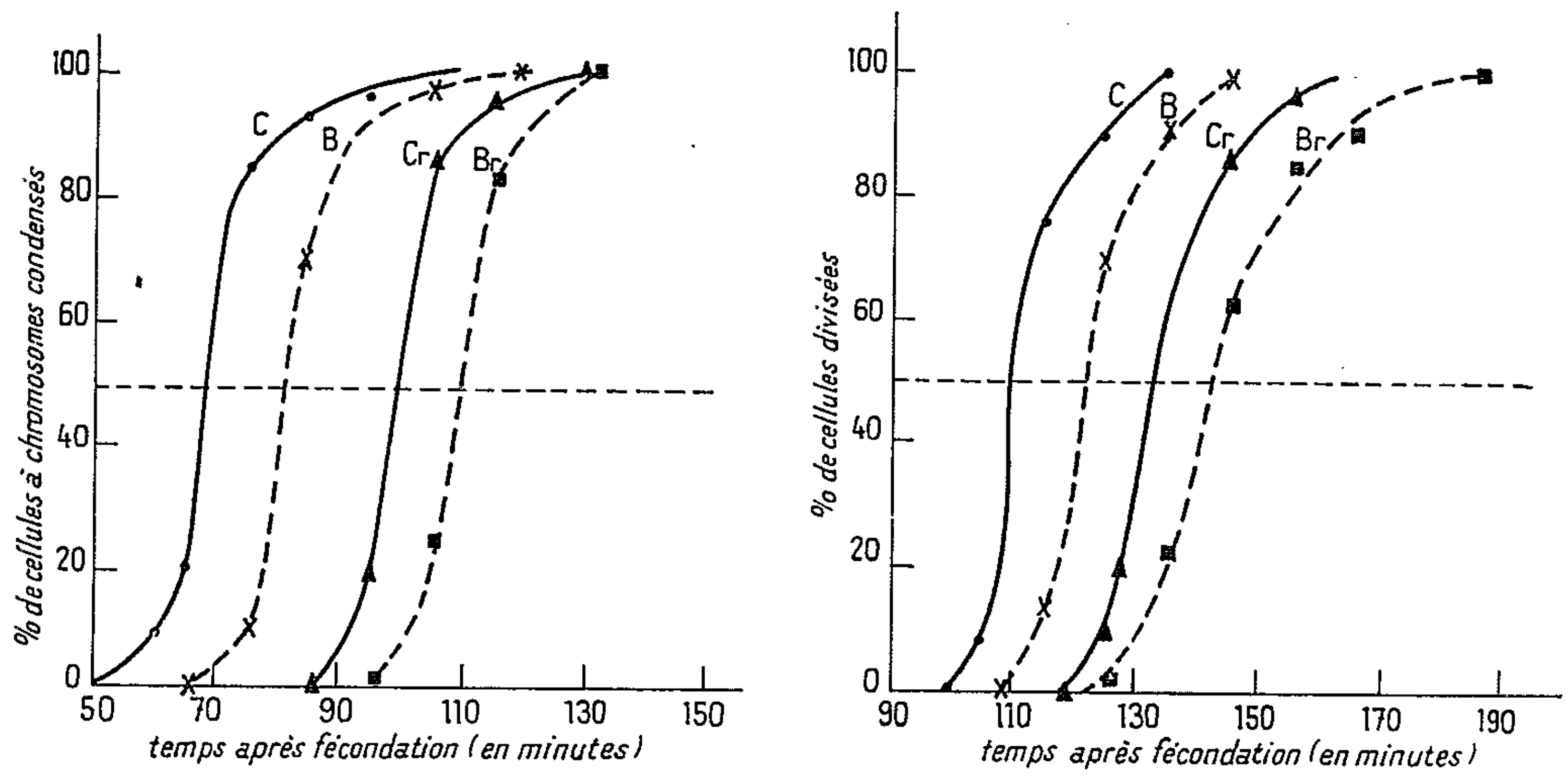


Fig. *a*. Fig. *b*.

C, témoins non irradiés, non traités par le Budr; Cr, irradiés non traités; B, non irradiés traités; Br, irradiés traités.

le 5-bromodésoxyridilate est rapidement converti en triphosphate ([9]). S'il est possible de rapprocher ces résultats de ceux obtenus sur l'Oursin, il est peu vraisemblable que l'incorporation du Budr dans le DNA agisse sur la vitesse de synthèse du DNA.

L'incorporation de Budr dans le DNA pourrait également provoquer ce retard si l'on suppose que la modification de la séquence de bases invoquée par Freese ([4]) conduit à un RNA messager altéré. Jusqu'à présent les travaux en ce qui concerne les modifications géniques dues à l'incorporation du Budr sont contradictoires ([10]) et ([11]).

Nos résultats montrent que le retard dans la division pour les œufs traités par le Budr est en fait un retard dans la condensation des chromosomes. On possède peu de renseignements sur l'état physicochimique des chromosomes et le mécanisme de la condensation. Il n'est guère possible dans ces conditions d'expliquer comment l'incorporation de Budr dans le DNA pourrait agir sur la condensation des chromosomes. Cependant d'après N. C. Anderson ([12]) la condensation serait due à l'action des polyca-

thions sur le groupe phosphate du DNA, or l'incorporation de Budr ne modifie pas les possibilités de réaction des phosphates, on ne devrait donc constater aucun retard dans la condensation des chromosomes, nos résultats ne sont pas en faveur de l'hypothèse d'Anderson.

L'incorporation de Budr dans le DNA augmente la sensibilité aux rayons X lorsqu'elle est mesurée en termes de léthalité et d'anomalies des chromosomes [(13), (14), (15)]. Si l'on mesure la sensibilité en termes de retard de la division cellulaire on ne constate pas d'augmentation de la sensibilité. Ces résultats laissent supposer que le retard provoqué par les rayons X n'est pas dû à l'action directe des rayons X sur la molécule de DNA.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) S. Zamenhoff, *Nature*, 177, 1956, p. 271.
(2) S. Djordjevic et W. Szylbalski, *J. Exp. Med.*, 112, 1960, p. 509.
(3) D. Mazia et M. Gontcharoff, 1963 (sous presse).
(4) E. Freese, *J. Biol.*, 1, 1959, p. 87.
(5) T. C. Hsu et C. E. Somers, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 48, 1962, p. 937.
(6) H. S. Kaplan et K. S. Smith, *Nature*, 190, 1961, p. 194.
(7) B. Rao, 1963 (sous presse).
(8) B. Rao, R. Hinegardner et D. Feldmann, 1963 (sous presse).
(9) S. Zamenhoff et Griboff, *Nature*, 177, 1956, p. 271.
(10) M. S. Shapira et E. Chargaff, *Nature*, 188, 1960, p. 62.
(11) T. A. Trautner, M. N. Swartz et A. Kornberg, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1962, p. 449.
(12) N. C. Anderson, *Quart. Rev. Biol.*, 31, 1956, p. 169.
(13) H. S. Kaplan, *Nature*, 194, 1962, p. 662.
(14) Ragini, *J. Mol. Biol.*, 4, 1962, p. 338.
(15) C. E. Somers et Humphrey, *Exp. Cell. Res.*, 30, 1963, p. 208.

(*Faculté des Sciences, Reims* et *Department of Zoology, Berkeley.*)

BIOLOGIE. — *Action des implantations de corps allates sur la réactivité phototropique de* Locusta migratoria migratorioides (*R. et F.*), *phase* gregaria (*Insecte Orthoptéroïde*). Note (*) de M. **Pierre Cassier**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Dans des conditions physiques constantes, la période de latence et l'angle de polarisation qui mesurent la réactivité du Criquet migrateur à l'égard de la lumière, diminuent après l'implantation abdominale d'une ou deux paires de corps allates. La vitesse de progression de l'Insecte augmente. Le rapport de rectitude est constant.

Les caractéristiques du comportement phototropique du Criquet migrateur sont éminemment variables. Si elles dépendent de l'âge de cet Insecte, du sexe (1), de la proximité des mues, de l'état phasaire (2), elles subissent également de profondes modifications lors de la maturation sexuelle des adultes, et parallèlement au cycle de ponte des femelles dont la castration augmente la réactivité (3). Ces arguments laissent supposer une action des glandes endocrines, et en particulier des corps allates qui conditionnent ces divers états physiologiques, sur le comportement. C'est ce que nous avons voulu démontrer.

Conditions expérimentales. — Les expériences relatées ci-dessous sont réalisées en chambre noire dans des conditions physiques constantes : température ambiante, 28°C; éclairement lumineux, 50 lx; faisceau horizontal de lumière froide, blanche et parallèle; temps d'adaptation préalable à l'obscurité, 4 h. Elles ont porté sur des adultes mâles de *Locusta migratoria migratorioides* (R. et F.) de phase grégaire, mûrs, âgés initialement de 35 jours et répartis en quatre lots de 20 animaux.

1er *lot :* Animaux témoins.

2e *lot :* Animaux de « contrôle » recevant une simple injection abdominale d'environ 0,01 ml de sérum de Beadle et Ephrussi stérilisé par ébullition.

3e *et* 4e *lots :* Criquets ayant subi respectivement l'implantation abdominale d'une paire ou de deux paires de corps allates repris dans 0,01 ml du liquide physiologique précédent.

Ces glandes sont prélevées sur des individus mâles identiques aux témoins; implantations et injections se font à travers la membrane intersegmentaire unissant les tergites 6 et 7, du côté droit, selon les techniques mises au point et décrites par L. Joly (4).

Les Criquets de ces diverses catégories sont soumis au test phototropique la veille de l'opération, puis 5 jours après celle-ci. Nous déterminons, d'une part leur période de latence et leur vitesse réelle de progression et, d'autre part, l'angle de polarisation et le rapport de rectitude de leurs pistes. Ces grandeurs ont été définies dans une Note précédente (5).

Résultats expérimentaux :

		Caractéristiques du phototropisme.			
Tests.	Lots.	Période de latence (s).	Angle de polarisation (degrés).	Rapport de rectitude.	Vitesse réelle (cm/s).
1er test........	4 lots	98,10	27° 50	1,045	3,200
2e test.........	1er lot	96,30	27 50	1,042	3,044
	2e »	101,60	26 75	1,046	3,060
	3e »	15,20	19 70	1,050	3,340
	4e »	13,80	19 66	1,047	3,364

On constate que :

— L'injection du sérum physiologique seul n'a aucune répercussion sur le comportement phototropique du Criquet migrateur. Les différences entre « témoins » et « contrôles » ne sont pas significatives mais entrent dans le cadre des variations individuelles.

— L'implantation de corps allates accroît, d'une part la réactivité phototropique des opérés (diminution de la période de latence et de l'angle de polarisation), d'autre part, leur état tonique (augmentation de la vitesse réelle).

— Ces implantations n'ont aucun effet sur la forme des pistes. Le rapport de rectitude est inchangé, ce qui confirme notre hypothèse selon laquelle la précision de l'orientation dépend uniquement de l'état des yeux composés.

— Les effets sont indépendants du nombre des corps allates implantés.

Ces résultats, conformes aux données qualitatives de J. Beetsma, L. de Ruiter, J. de Wilde (6), indiquent que les *corpora allata* ont, sur le système nerveux, une action tonique entraînant un accroissement de l'excitabilité des Criquets. Le principe actif (hormone juvénile ?) ressemble donc par son mode d'action sur les centres nerveux à certaines hormones des Vertébrés, la thyroxine en particulier.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) P. CASSIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 188.
(2) P. CASSIER, Travail en cours.
(3) P. CASSIER, *Bull. Soc. Zool.*, 85, 1960, p. 165-174.
(4) L. JOLY, *Thèse*, Strasbourg, 1960, 103 pages.
(5) P. CASSIER, *Insectes sociaux*, 9, n° 3, 1962, p. 213-230.
(6) J. BEETSMA, L. DE RUITER et J. DE WILDE, *J. Insect. Physiol.*, G. B., 8, 1962, p. 251-257.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

PHYSIOLOGIE. — *Culture organotypique prolongée de rate, de thymus et de ganglion lymphatique de Souris adulte en milieu semi-synthétique liquide continuellement oxygéné.* Note (*) de MM. **Alexandre Petrovic** et **Alfred Heusner**, présentée par M. Léon Binet.

La culture organotypique prolongée, par une méthode originale, de rate (30 jours), de thymus (24 jours) et de ganglion lymphatique (24 jours), montre la conservation *in vitro* des caractères fondamentaux de l'organe d'origine.

La méthode de culture d'organes en milieu liquide continuellement oxygéné [(1), (2)], offre *in vitro* les conditions de nutrition et d'oxygénation assurant une vie prolongée de nombreux organes d'animaux adultes. Lorsque l'organe a un diamètre inférieur à 5 mm, on peut le cultiver en entier : le traumatisme opératoire de l'organe est alors réduit au minimum. L'emploi de cette méthode a conduit aux résultats suivants : 1° la thyroïde d'animaux adultes est maintenue morphologiquement et fonctionnellement, pouvant ainsi servir d'organe effecteur au dosage biologique *in vitro* de l'hormone thyréotrope (3); 2° le pancréas de Souris adulte comporte, après 25 jours de culture, les acinis exocrines et les îlots de Langerhans (4); 3° le cortex surrénalien de rat adulte conserve, après trois semaines de culture, ses trois couches constitutives et non uniquement la zone glomérulaire (5).

Dans ce travail, nous exposerons les résultats de culture organotypique prolongée de rate, de thymus et de ganglion lymphatique de Souris adulte.

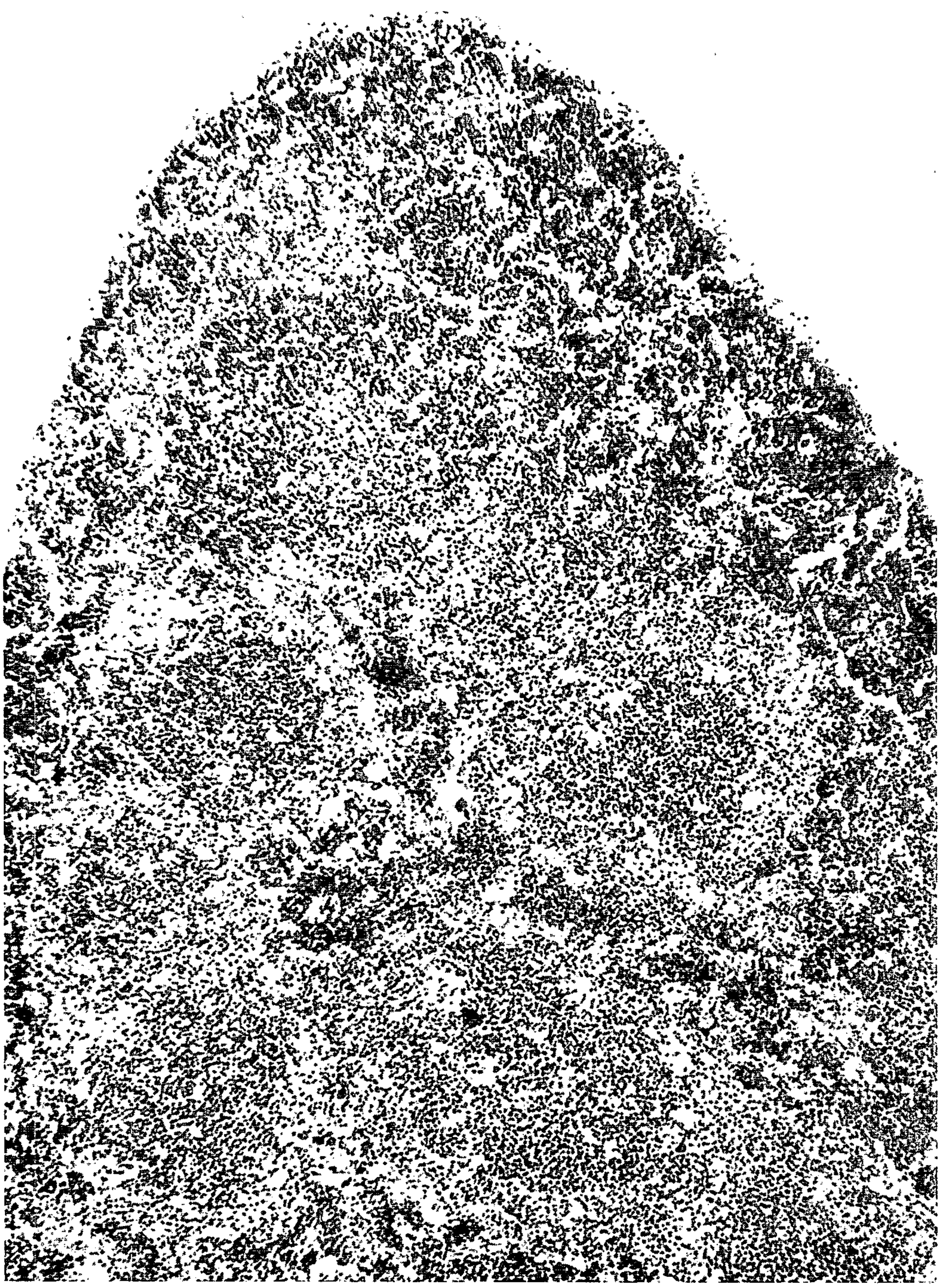
1. Méthodes expérimentales. — 1° *Appareil de culture.* — L'originalité de notre méthode réside dans le passage permanent de O_2, produit par électrolyse et mélange au CO_2, à travers le milieu nutritif. L'ascension des bulles gazeuses dans le liquide de culture entraîne un lent brassage et empêche l'explant de s'accoler contre la paroi : ainsi, toute la surface de l'explant peut participer aux échanges respiratoires, à l'absorption de substances nutritives et à l'élimination de déchets.

2° *Milieu de culture.* — C'est une solution semi-synthétique composée de 85 % du milieu n° 199 (6) et de 15 % de sérum, *sans extrait embryonnaire* (3).

3° *Mise en culture.* — On place l'animal dans une atmosphère de carbogène 30 mn avant qu'on prélève les organes : la rate, en entier ou découpée en 4-5 fragments, un lobe thymique, excisé de manière à ne pas léser le parenchyme, et un ganglion lymphatique; les explants sont introduits immédiatement dans les chambres de culture respectives.

Explication de la figure.

Explant splénique de Souris adulte cultivé depuis 30 jours (G × 60).



2. Résultats expérimentaux. — 1° *Rate.* — *a.* Cultivée *en entier*, la rate présente, après des délais allant de 1 à 30 jours, les caractères fondamentaux de l'organe d'origine. Cependant, la pulpe blanche devient relativement plus développée que la pulpe rouge; les éléments lymphoïdes deviennent plus nombreux; la région périphérique des corpuscules de Malpighi s'enrichit en cellules jeunes, alors que la région centrale finit par être bourrée de petits lymphocytes; les sinus spléniques apparaissent collabés et infiltrés par des lymphocytes (*fig.*); les « sidérocytes » sont anormalement nombreux. Le pourcentage de mégacaryocytes et de plasmocytes semble rester normal.

b. Cultivée *en fragments*, la rate présente une évolution morphologique assez différente : au niveau des surfaces de section s'édifie une « membrane » fibroblastique unicellulaire; les cellules réticulées avoisinant les surfaces de section s'hypertrophient et s'hyperplasient, alors que les cellules libres disparaissent, ce qui entraîne un bouleversement profond de la structure de l'organe.

2° *Thymus.* — On distingue parfaitement, après 24 jours de culture, les grands, les moyens et les petits thymocytes et les cellules de la trame. Les corpuscules de Hassall continuent à se former aux dépens des cellules de la trame. Cependant, l'accumulation de thymocytes dans les parties centrales des lobules thymiques rend plus difficile la distinction entre les zones corticale et médullaire.

3° *Ganglion lymphatique.* — Après 24 jours de culture, le ganglion lymphatique montre une image anatomo-microscopique quasi normale, mais qui frappe par la densité lymphocytaire.

3. Discussion des résultats et conclusions. — La méthode originale mise en œuvre dans ce travail permet de réaliser une culture organotypique prolongée de la rate (30 jours), du thymus (24 jours) et du ganglion lymphatique (24 jours) de Souris adulte.

Dans ce domaine, à l'heure actuelle, les données sont peu nombreuses. En milieu synthétique, selon Trowell [7], un explant splénique ou thymique ne renferme, respectivement après 3 et 6 jours de culture, que des cellules de la trame; le ganglion lymphatique survit un peu plus longtemps. Pourreau-Schneider [8] obtient une culture améliorée de la rate, mais il s'agit encore des expériences d'assez courte durée. Seul Pinkel [9], cultive avec succès des fragments de rate pendant 30 jours : mais avant de reprendre une structure normale, l'explant splénique passe par une phase caractérisée par la dégénérescence des éléments lymphoïdes allant de pair avec la prolifération des cellules réticulées.

L'absence de phénomènes involutifs et dégénératifs dans les organes tels que la rate cultivée en entier, le thymus et le ganglion lymphatique, rend notre méthode particulièrement adaptée aux fins d'études physiologiques, hématologiques, virologiques et immunologiques.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) A. PETROVIC et A. HEUSNER, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3066.

(2) A. PETROVIC et A. HEUSNER, *Abstr. 13th Annual Meeting of the Tissue Culture association*, Washington, n° 4, 1962.

(3) A. PETROVIC, *Recherches sur la préhypophyse en culture organotypique : évolution structurale et action sur les organes effecteurs associés* in vitro (*Thèse de Doctorat d'État ès sciences*, Strasbourg, 1961).

(4) A. HEUSNER et A. PETROVIC, *C. R. Soc. Biol.*, 1963 (sous presse).

(5) A. PETROVIC et A. HEUSNER (en préparation).

(6) J. F. MORGAN, H. J. MORTON et R. C. PARKER, *Proc. Soc. exper. Biol.*, 73, 1950, p. 1.

(7) O. A. TROWELL, *Exper. Cell. Res.*, 16, 1959, p. 118.

(8) N. POURREAU-SCHNEIDER, *Arch. Anat. micr. Morphol. expér.*, 50, 1961, p. 209.

(9) D. PINKEL, *Proc. Soc. exper. Biol. Med.*, 112, 1963, p. 242.

(*Institut de Physiologie de la Faculté de Médecine de Strasbourg.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Identification et rôle d'une glande annexe de l'appareil génital femelle chez le Crustacé Isopode* Asellus aquaticus. Note (*) de Mme **Marie-Louise Balesdent-Marquet**, présentée par M. Louis Fage.

Il existe chez *Asellus aquaticus* femelle une glande qui n'avait pas encore été décrite dans le voisinage de chaque orifice génital. Les résultats d'expériences de masculinisation et de castration chirurgicale des femelles soulignent, pour la première fois chez un Isopode, le rôle que joue cet organe indépendant de l'ovaire vis-à-vis des caractères sexuels permanents de la femelle.

Leichmann (1) en 1891 décrit l'anatomie microscopique de l'appareil génital femelle de l'Aselle aquatique et signale à côté des orifices génitaux un épaississement de l'hypoderme. Aucun des auteurs qui depuis ont étudié la sexualité de cet Isopode n'a donné de précisions supplémentaires. En fait, s'il existe dans la région voisine de l'orifice génital un hypoderme sternal assez épais, on y observe également une formation glandulaire qui n'existe pas chez le mâle. Des cellules sécrétrices voisines de l'oviducte sont signalées chez les Isopodes terrestres [Vandel, 1925 (2) et Maccagno-Paulucci, 1951 (3)], mais chez l'Aselle, cet amas cellulaire est séparé de l'appareil génital. J'ai cherché à préciser si cet organe jouait un rôle vis-à-vis de la sexualité de la femelle.

Description de la glande. — Dans l'angle interne que forme chaque oviducte avec le sternite, au milieu du conjonctif voisin de l'orifice génital existe un ensemble cellulaire dont voici la description chez une femelle de 7 mm de long, fixée lors d'une mue parturielle : l'amas, grossièrement arrondi, mesure 50 μ environ de diamètre; il est formé d'une quinzaine de cellules volumineuses de 20 à 30 μ de long qui renferment des noyaux de 6 à 10 μ de diamètre; une fine gaine conjonctive entoure l'ensemble et s'insinue par endroit entre les cellules. Cette formation ne présente pas de canal excréteur, ce qui écarte l'hypothèse d'une glande exocrine annexée aux fonctions de l'accouplement ou de la ponte. Aucun faisceau de fibres nerveuses, aucune formation sensorielle cuticulaire n'apparaît dans son voisinage, ce qui écarte l'idée d'une formation sensorielle. La taille, la forme de l'organe et la précision de ses contours varient beaucoup au cours des cycles sexuels des femelles ou bien des cycles d'intermue puisque ces deux manifestations physiologiques sont intimement liées chez la femelle : l'organe est net et le cytoplasme basophile au moment des mues, mais au milieu du cycle, l'ensemble n'est plus basophile et se confond presque avec le conjonctif environnant. Ces variations cycliques

de fonctionnement suggèrent l'hypothèse d'une glande dont les fonctions sont liées à la sexualité de la femelle (et non à la mue puisque les mâles ne possèdent pas d'organe semblable).

RÔLE DE CETTE GLANDE DANS LE DÉTERMINISME DES CARACTÈRES SEXUELS FEMELLES. — *Caractères sexuels femelles.* — Pendant la période de reproduction, les femelles acquièrent au cours de chaque mue parturielle des *caractères sexuels temporaires*, fonctionnels, liés à l'accouplement, la ponte et l'incubation, et qui disparaissent après le départ des jeunes Aselles lors de chaque mue intermédiaire : ils sont spectaculaires et connus depuis longtemps : ce sont, par exemple, les oostégites sous leur forme large et concave limitant ventralement la poche incubatrice ou bien l'oviducte dilaté avec sa poche centrale. En dehors des incubations, les femelles présentent des *caractères sexuels permanents* qui ne sont pas fonctionnels. On les observe pendant le repos sexuel : par exemple, les oostégites étroits, courts, en forme de languette ou l'oviducte sous son aspect étroit; ils apparaissent aussi pendant la période de reproduction, entre chaque incubation, un peu plus développés que précédemment ([4]) : ainsi les oostégites acquièrent une longueur double du minimum et une forme rectangulaire.

Expériences et déterminisme des caractères permanents. — La masculinisation expérimentale de femelles d'Aselles (21 cas sur 31) par greffe de glande androgène provoque une véritable castration ([5]); parallèlement, les poches incubatrices ne se forment plus mais les femelles masculinisées extérieurement gardent des oostégites sous l'aspect permanent de période de reproduction. Au niveau de l'appareil génital, persistent les deux oviductes, les deux glandes et quelques cellules folliculaires en dégénérescence.

La castration chirurgicale ([6]) des femelles choisies au début de la période de reproduction supprime la formation de tous les caractères temporaires, mais les caractères permanents ont toujours persisté (30 cas sur 30 après deux mues post-opératoires). Ces opérations ont toutes été réalisées par l'orifice génital; elles suppriment donc l'ovaire et l'oviducte totalement et la glande annexe en plus ou moins grande partie sans que l'expérimentateur puisse le juger sur le vivant, mais les coupes montrent qu'il reste de la glande.

Or, les oostégites permanents des castrats ont régressé jusqu'à taille minimale en trois mues chez certaines femelles ou bien ont persisté sous une forme moins réduite chez d'autres exemplaires. Le cas le plus intéressant est celui d'une femelle castrée qui a effectué 14 mues post-opératoires en cinq mois : ses oostégites permanents après avoir régressé jusqu'à une taille voisine du minimum, ont réacquis aux environs de la 8e mue une forme rectangulaire et une taille caractéristique normalement

d'une certaine activité sexuelle. L'anatomie microscopique révèle de chaque côté un oviducte complètement régénéré et une glande étendue jusqu'au voisinage de l'oviducte, donc régénérée également.

Deux organes se sont développés parallèlement aux oostégites permanents : l'oviducte et cette glande. Comme la structure de l'oviducte avec son épithélium et ses muscles ne reflète en rien une activité glandulaire, il est logique de penser que cette glande joue un rôle dans le développement des caractères sexuels permanents de l'Aselle femelle.

Discussion. — Des recherches expérimentales concernant le déterminisme des caractères sexuels temporaires ou permanents des femelles sont actuellement réalisées sur quelques Peracarides : chronologiquement, l'Amphipode *Orchestia gammarella* Pallas [(7), (8)], les Isopodes *Armadillidium vulgare* Latr. (9), *Asellus aquaticus* L. (6), *Porcellio lævis* Latr. (10), *Idotea baltica Pallas* (11). Les résultats obtenus semblent parfois contradictoires.

Chez *Orchestia gammarella*, H. Charniaux-Cotton a parfaitement démontré la nature ovarienne du déterminisme des oostégites en tant que caractères permanents et des soies ovigères en tant que caractères périodiques. Chez les Oniscoïdes [(9), (10)], l'ovairectomie bilatérale inhibe la formation des caractères périodiques comme chez l'*Orchestia* ou l'Aselle, mais ces Isopodes ne formant que des oostégites fonctionnels temporaires, on ne peut avec eux faire de comparaison au sujet des oostégites permanents. Chez *Asellus aquaticus*, différentes expériences de castration, irradiations diverses aux rayons X et greffes de glandes androgènes réalisées sur les femelles mènent toutes à la même conclusion : rôle indispensable de l'ovaire dans la formation des caractères temporaires, mais indépendance franche des caractères permanents vis-à-vis de l'ovaire [(5), (12)]. Contrairement aux exemples précédents, chez *Idotea baltica*, la castration de femelles impubères n'empêche pas la formation progressive du marsupium; ce résultat s'explique facilement si l'on sait que, chez ce Valvifère la forme fonctionnelle des oostégites est un caractère permanent; le fait que le déterminisme de caractères permanents n'est pas ovarien confirme parfaitement les résultats obtenus chez *Asellus aquaticus*.

La mise en évidence chez un Isopode de l'action d'une glande indépendante de l'ovaire sur les caractères sexuels de la femelle permet d'interpréter des différences apparentes au sujet du déterminisme des caractères permanents des Amphipodes et des Isopodes. Les faits qui sont exposés dans cette Note autorisent l'hypothèse suivante : le facteur déterminant la formation des caractères permanents chez les Peracarides peut être originaire de cellules sécrétrices incluses dans l'ovaire chez les Amphipodes tels qu'*Orchestia gammarella* ou groupées en une glande située en dehors de l'ovaire chez les Isopodes tels qu'*Asellus aquaticus*. Des

expériences en cours permettront de préciser l'ampleur du rayon d'action de cette glande annexe de l'appareil génital femelle nouvellement décrite chez l'Aselle.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) G. LEICHMANN, *Bibl. Zool.*, III, H. 10, Cassel, 1891, 44 pages.
(2) A. VANDEL, *Bull. biol. Fr. Belg.*, 59, 1924, p. 317-371.
(3) MACCAGNO-PAULUCCI T., *Att. Ac. Sc. Torino*, 1, n° 85, 1951, p. 280-284.
(4) M.-L. BALESDENT-MARQUET, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1372.
(5) M.-L. BALESDENT-MARQUET, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 534 et 251, 1960, p. 803.
(6) M.-L. BALESDENT-MARQUET et A. VEILLET, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1753.
(7) H. CHARNIAUX-COTTON, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 141.
(8) H. CHARNIAUX-COTTON, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1487.
(9) J.-J. LEGRAND, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1083.
(10) L. PATANE, V. DELUCA, *Att. Ac. Gioen. Sc. Nat. Catania*, 6, n° 13, 1961, 19 pages.
(11) E. TINTURIER-HAMELIN, *Bull. Soc. Linn. Normandie*, 10° série 2, 1961, p. 65-66.
(12) M.-L. BALESDENT-MARQUET et A. VEILLET, *XVth Intern. Congress. Zool.*, 42, 1959, 3 pages.

BIOLOGIE MARINE. — Mesonerilla biantennata *n. sp. nouvelle Archiannélide* Nerillidæ *de la région de Roscoff*. Note (*) de Mlle **Claude Jouin**, présentée par M. Louis Fage.

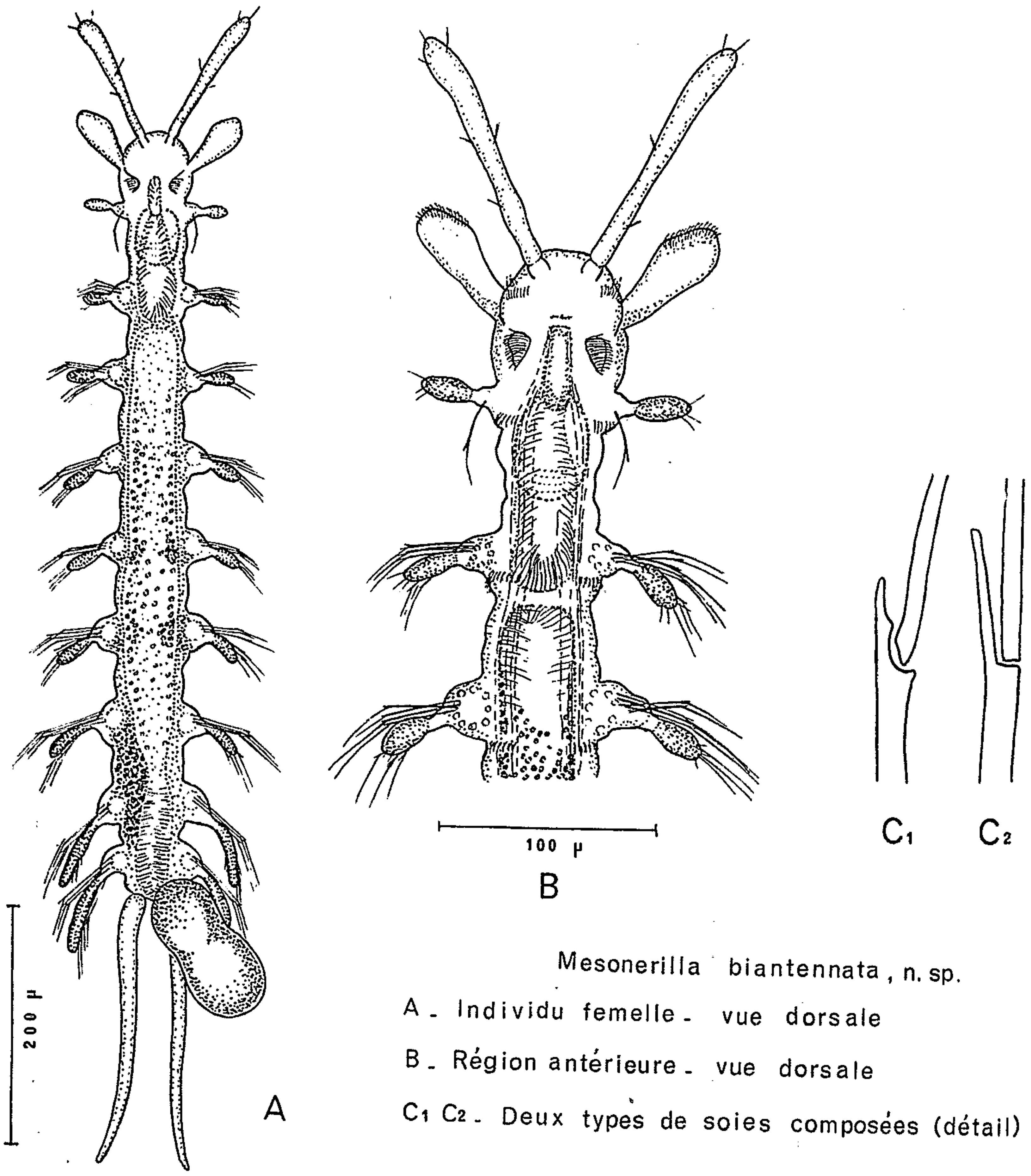
Cette nouvelle espèce, de petite taille, est la première du genre *Mesonerilla* à ne pas posséder d'antenne médiane; elle est caractérisée de plus par la présence de deux soies isolées sur le segment buccal. Le développement embryonnaire s'effectue à l'extérieur du corps, l'œuf unique étant fixé à la partie postérieure du corps de la mère.

Le genre *Mesonerilla* créé par Remane (1) en 1949, comprend actuellement six espèces : *Mesonerilla lüderitzi* Remane, 1949; *M. intermedia* Wilke, 1953; *M. roscovita* Lévi, 1953; *M. armoricana* Swedmark, 1959; *M. fagei* Swedmark, 1959; *M. minuta* Swedmark, 1959. Une nouvelle espèce a été trouvée dans la baie de Morlaix, dans un sable dragué à une vingtaine de mètres de profondeur (dune du Rater), mais aussi dans un sédiment plus grossier, récolté un peu au-dessous du niveau des basses mers de vives-eaux dans une localité voisine de Térénez.

Cette espèce se différencie nettement des autres par l'absence d'antenne médiane : nous proposons donc de la nommer *Mesonerilla biantennata* n. sp. Elle mesure 600 à 650 μ de long, antennes et urites non compris et compte neuf segments cirrophores. Le corps, sans pigmentation, mesure environ 70 μ de large, cirres segmentaires non compris. La tête porte deux antennes latérales légèrement renflées à leur extrémité et insérées sur un petit mamelon dorsal; elles mesurent 100 à 112 μ de long et sont pourvues de quelques cils sensoriels raides. Il n'y a jamais trace d'antenne médiane. Les deux palpes à insertion ventrale sont, comme les antennes, dirigés vers l'avant lorsque l'animal se déplace et mesurent 50 à 60 μ dans leur plus grand axe; leur moitié antérieure est ciliée ventralement, la ciliature s'étendant dorsalement sur le bord antérieur et distal des palpes. La ciliature du corps comprend comme chez les autres *Nerillidæ* une bande ciliée médiane et longitudinale sur la face ventrale. Dorsalement, il existe sur chaque segment y compris le segment buccal, deux courtes bandes ciliées transversales en arrière des parapodes. Les organes nucaux sont bien développés sur la face dorsale de la tête où se trouvent aussi deux courtes bandes ciliées latérales juste en arrière des antennes. Le segment buccal porte deux cirres ovoïdes insérés sur deux petits mamelons desquels partent dorsalement deux soies; il arrive parfois, qu'à la suite de traumatismes dus aux méthodes de triage rapide par brassage du sédiment, une de ces soies ou même les deux manquent : mais l'examen d'un grand nombre d'individus triés avec soin, a permis d'établir que les deux soies du segment buccal représentent une caractéristique constante de cette espèce. Ces soies dorsales sont toujours dirigées vers l'arrière et rabattues vers le corps. Ce sont des soies composées,

comparables à celles des autres segments mais de taille plus petite; elles mesurent 32 à 35 μ, dont à peu près 15 μ pour l'article terminal qui présente un angle faible avec la hampe.

Il n'y a pas de constriction nette séparant la tête du reste du corps. Les huit segments sétigères suivants portent des cirres qui, comme ceux



Mesonerilla biantennata, n. sp.
A. Individu femelle. vue dorsale
B. Région antérieure. vue dorsale
C1 C2. Deux types de soies composées (détail)

du segment buccal, sont pourvus à leur extrémité de quelques cils sensoriels raides. Les cirres, de forme ovoïde, s'attachent sur le corps par une zone plus étroite. Ils ont tendance à s'allonger très progressivement dans les segments moyens et postérieurs jusqu'au 7e segment, mais sont nettement plus longs que dans les deux derniers segments du corps. Comme chez les autres espèces, chaque parapode est formé de deux faisceaux de soies composées de longueur variable; les soies issues des bulbes sétigères sortent

en avant des cirres segmentaires, notamment pour les faisceaux dorsaux, à l'inverse de ce qu'on observe dans le segment buccal.

Il existe deux types de soies composées : les unes (*fig.* C 1) dont la hampe ressemble à celles des soies de *M. intermedia* Wilke ([2]) les autres (*fig.* C 2) dont la hampe présente au niveau de l'articulation un prolongement rectiligne relativement long, semblable à ce que décrit Lévi ([3]) chez *M. roscovita.* Les longueurs relatives des différentes parties d'une soie composée de ce type, prises sur une grande soie de la région moyenne ou postérieure du corps, sont les suivantes : hampe, 43 μ; article, 45 μ; prolongement rectiligne de la hampe au niveau de l'articulation : 5,7 μ. Les soies du segment buccal présentent ce type d'articulation. Le pygidium porte deux longs urites; minces et effilés à leur extrémité, ils mesurent environ 200 μ de long.

Le tube digestif débute par un œsophage qui passe dorsalement au bulbe pharyngien lequel est dépourvu de stylets buccaux; l'œsophage fortement cilié se termine à la fin du deuxième segment. L'intestin moyen qui lui fait suite est large, cilié, et s'étend dans les segments 3 à 7. L'intestin postérieur est étroit, fortement cilié et occupe les segments 8 et 9. L'anus s'ouvre entre les urites.

Des animaux fertiles ont été trouvés en été et jusqu'au mois d'octobre. Chez les mâles, des spermatides arrondies, flagellées et très mobiles, sont visibles de part et d'autre du tube digestif dans les segments 4 à 9. Chez les femelles, on observe généralement un gros ovocyte situé latéralement au tube digestif dans les segments 7 et 8 et pouvant atteindre alors environ 120 μ sur 50. Le développement s'effectue à l'extérieur du corps, l'œuf unique restant fixé à l'extrémité du corps et atteignant environ 100 μ sur 80. La figure A représente une femelle portant un embryon qui atteint 130 μ sur 70.

Cette espèce se rattache indiscutablement au genre *Mesonerilla* par ses neuf segments cirrophores et par ses soies composées; l'absence d'antenne médiane et les caractéristiques du segment buccal sont cependant des traits morphologiques nouveaux et intéressants. *M. biantennata* se rapproche de *M. roscovita* par la forme générale du corps, la forme des cirres parapodiaux allongés dans les segments postérieurs et surtout par l'absence d'antenne médiane dont la régression est déjà fortement marquée chez *M. roscovita.*

Avec Swedmark ([4]) nous pouvons admettre une évolution régressive des antennes liée à la diminution de taille; *M. biantennata*, une des plus petites espèces de *Mesonerilla* confirme cette tendance a l'intérieur du genre. Le nouveau genre *Meganerilla* Boaden, 1961 ([5]) montre cependant que ces caractères ne sont pas obligatoirement liés, et n'apporte aucun argument en faveur de cette hypothèse à l'intérieur de la famille des *Nerillidæ.*

D'après Ax ([6]), la présence de cirres paradopiaux et de soies sur tous les segments du corps est un caractère primitif; toutes les espèces du genre *Mesonerilla* (mise à part *M. minuta* espèce aberrante, provisoirement

rattachée à ce genre par Swedmark) ont des cirres paradopiaux bien développés sur tous les segments du corps y compris le segment buccal; les soies sont présentes sur les différents segments mais le segment buccal est soit sétigère (*M. lüderitzi*, *M. intermedia*, *M. fagei*), soit achète (*M. roscovita*, *M. armoricana*) et à cet égard, l'originalité de *M. biantennata* mérite d'être soulignée : l'existence d'une seule soie sur chaque parapode du segment buccal est en effet un caractère spécifique unique représentant un stade intermédiaire jusqu'ici inconnu.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) *Kieler Meeresforsch.*, 6, 1949, p. 45-50.
(2) *Zool. Anz.*, 150, nos 9-10, 1953, p. 211-215.
(3) *Arch. Zool. exp. gén.*, 90, N. et Rev. 2, 1953, p. 64-70.
(4) *Arch. Zool. exp. gén.*, 98, N. et Rev. 1, 1959, p. 26-42.
(5) *Arkiv. för Zoologi*, 13, no 27, 1961, p. 553-559.
(6) *Zool. Anz.*, 153, nos 3-4, 1954, p. 64-75.

(*Station Biologique de Roscoff*
et *Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la recherche des hétérosides flavoniques dans quelques groupes botaniques*. Note (*) de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. René Souèges.

Le présent travail a pour but de montrer l'existence de quelques hétérosides (rutoside, quercitroside, robinoside, scutellaroside, baïcaloside) dans diverses expèces de Dicotylédones.

Méthodes d'extraction et d'identification. — Le matériel sec est épuisé par l'alcool bouillant à deux reprises ou par l'acétone (Soxhlet). Après distillation du solvant, l'extrait est traité par l'eau chaude (100 ml pour 100 g de plante sèche). La liqueur obtenue, agitée à l'éther, puis abandonnée en lieu frais, laisse cristalliser le rutoside, le quercitroside ou le robinoside après un temps variable. Ces hétérosides bruts, déjà très propres, sont purifiés par cristallisation dans l'eau bouillante.

Pour les glycuronosides, le matériel sec est épuisé par l'eau bouillante qui dissout leurs sels. La solution filtrée est acidifiée par l'acide chlorhydrique. Le scutellaroside et le baïcaloside, insolubles dans l'eau, se déposent rapidement sous forme d'une poudre jaune brunâtre. Ces produits bruts sont purifiés par dissolution dans l'alcool absolu bouillant ; ils recristallisent après addition d'eau.

L'identification des cinq hétérosides a été faite par leur point de fusion, leur hydrolyse acide et leur spectre d'absorption dans l'infrarouge, en comparant avec des substances de référence [1]. Pour les hétérosides flavoniques et leurs aglycones dont les points de fusion sont souvent peu nets et les structures difficiles à caractériser par des méthodes chimiques, la comparaison des spectres dans l'infrarouge permet une identification sûre et rapide.

Rutoside (quercétol-3-rhamnoglucoside). — Le rutoside a été isolé des huit espèces suivantes :

Oléacées : *Forestiera acuminata* Poir. (feuilles, août : 2,3 brut pour 100 g sec) ; *F. neo-mexicana* Gray (feuilles, juin : 1,4 %).

Rosacées : *Nuttallia cerasiformis* Torr. et Gray, pieds mâles et femelles (feuilles, juillet : 1,5 % ; fleurs : 0,45 %) ; en juin, les jeunes rameaux et les fruits verts en contiennent très peu, les rameaux plus âgés en sont dépourvus.

Légumineuses : *Genista germanica* L. (tiges feuillées et fleuries).

Cnéoracées : *Cneorum tricoccum* L. (feuilles, décembre : 0,08 %).

Euphorbiacées : *Securinega fluggeoides* Müll.-Arg. (feuilles, juillet : 1,9 % ; de 1 à 4 % suivant les dates de récolte).

Apocynacées : *Amsonia angustifolia* Michx (feuilles, octobre : 0,6 %) ; *A. Tabernæmontana* Walt. Les tiges de ces deux espèces n'en ont pas fourni.

Bien qu'il soit très répandu chez les végétaux, le rutoside n'avait pas encore été signalé chez les Cnéoracées ; à ma connaissance, il n'avait été rencontré qu'une seule fois chez les Euphorbiacées (*Ricinus*) et les Apocynacées (*Nerium*).

J'avais déjà obtenu le rutoside du *Nuttallia* en 1941 ([2]) ; ses produits d'hydrolyse avaient été reconnus mais son identification était restée incertaine en raison d'un essai chronométrique non conforme au temps indiqué par Charaux (quelques impuretés suffisent pour retarder la cristallisation de l'aglycone). Le nom provisoire, nuttallo-flavonoloside, qui lui avait été donné doit donc disparaître.

Le *Nuttallia* appartient à la sous-famille des Prunoïdées où le rutoside a déjà été isolé des feuilles des espèces suivantes : *Prunus Armeniaca* L., *P. pennsylvanica* L., *P. Padus* L., *P. Padus* var. *aucubæfolia* Jaeg. (V. Plouvier, 1945) ([3]), *P. melanocarpa* Rydb. (J. F. Couch, 1948), *P. avium* L. (L. Cronenberger, 1959). De nombreux autres *Prunus* n'en ont pas fourni.

Quercitroside (quercétol-3-rhamnoside). — En 1961, j'avais annoncé la présence d'un hétéroside chez les *Corylopsis* (Hamamélidacées) ([4]) : il s'agit du quercitroside. Celui-ci a été isolé des feuilles des six espèces examinées, à savoir : *Corylopsis glabrescens* Franch. et Sav., *C. pauciflora* Sieb. et Zucc., *C. platypetala* Rehd. et Wils., *C. sinensis* Hemsl., (Rdt, juillet 0,75 %), *C. spicata* Sieb. et Zucc. (0,2 %), *C. Wilmottiæ* Rehd. et Wils. (0,2 %). Les rameaux n'en ont pas fourni. Pour son extraction, la défécation de l'extrait acétonique par l'acétate neutre de plomb s'est révélée avantageuse : le quercitroside cristallise rapidement par concentration de la liqueur déféquée. Dans le cas des faibles rendements, la bergénine constitue une impureté difficile à séparer.

Bien que le quercétol ait été signalé dans l'extrait fluide d'*Hamamelis virginiana* L. (H. Canal et A. Goris, 1944), cette espèce n'a pas fourni de quercitroside.

Ces résultats sont en accord avec ceux d'Egger et Reznik, (1961) ([5]) sur les flavonoïdes des Hamamélidacées. Ces auteurs ont isolé le quercitroside du *Corylopsis platypetala* et ont décelé la présence de quercétol surtout sous forme de rhamnoside dans les autres *Corylopsis* qu'ils ont examinés.

Ayant isolé le quercitroside des feuilles et fleurs de *Prunus tomentosa* Thunb., en 1945 ([3]), j'ai recherché cet hétéroside dans les feuilles de divers *Prunus*. Aucune espèce n'en a fourni : le quercitroside est donc plus rare que le rutoside chez les Rosacées-Prunoïdées.

Robinoside (kæmpférol-3-robinobiose-7-rhamnoside). — Dans une Note sur le dédoublement biochimique du robinoside, en 1926, Charaux avait annoncé une seconde Note pour montrer l'existence de cet hétéroside dans deux espèces de *Melilotus* (Légumineuses) ([6]). Comme il n'a donné aucune suite à ce projet, j'ai pensé utile d'examiner les *Melilotus*. Le robinoside a été isolé des feuilles et fleurs de *Melilotus altissimus* Thuill. et des fleurs de

M. leucanthus Koch (Rdt. 0,7 à 1 %). Les feuilles et fleurs de *M. arvensis* Wallr. n'en ont pas fourni ; cependant cette espèce n'est pas exempte de flavonoïdes.

Glycuronosides. — Le scutellaroside (scutellaréine-glycuronoside) a été isolé des feuilles des huit espèces suivantes :

Labiées : *Scutellaria alpina* L. ; *S. incana* Spreng. (Rdt, août : brut, 3,1 % ; pur, 2 %) ; *S. lateriflora* L. ; *S. peregrina* L. ; *Galeopsis Tetrahit* L. (avant floraison ; brut, 1,65 % ; pur, 0,9 %).

Composées : *Erigeron canadensis* L. (juillet : brut, 2,5 % ; pur, 0,85 %) ; *E. ramosum* Britt., S. et P. ; *Centaurea Calcitrapa* L. (brut, 0,6 %; pur, 0,07 %).

Il n'a pas été obtenu à partir des feuilles de *Scutellaria minor* Huds., *Centaurea dealbata* Willd., *C. phrygia* Boiss. et diverses autres Labiées et Composées. On remarquera que les genres *Scutellaria* et *Galeopsis* appartiennent à des sous-familles différentes et que les *Erigeron* et *Centaurea* ne sont pas moins éloignés l'un de l'autre.

Le scutellaroside avait déjà été isolé des feuilles de *Scutellaria altissima* L. (H. Mölisch et G. Goldschmiedt, 1901). *S. baicalensis* Georgi, *S. indica* L. (K. Shibata, S. Iwata et M. Nakamura, 1923), *S. scordifolia* Fisch. (T. Miwa, 1932), *Centaurea Scabiosa* L. (C. Charaux et J. Rabaté, 1940), *Scutellaria Tournefortii* Benth. et *S. Columnæ* All. (C. A. Marsh, 1955) [7]. Par réactions histologiques, Mölisch et Goldschmiedt avaient décelé sa présence probable dans plusieurs *Scutellaria* et le *Galeopsis*.

Le baïcaloside (baïcaléine-7-glycuronoside) a été isolé des racines de *Scutellaria altissima* L. et des feuilles de *S. galericulata* L. (Rdt : brut, 1,7 à 2,4 %; pur, 1 %). Ce composé voisin du scutellaroside avait déjà été obtenu à partir des racines de *S. baicalensis* (Shibata et coll., 1923) et des feuilles de *S. Columnæ* (C. Charaux et J. Rabaté, 1940) [8].

En résumé, le rutoside a été extrait de huit espèces (*Forestiera*, *Nuttallia*, *Genista*, *Cneorum*, *Securinega*, *Amsonia*), le quercitroside de six *Corylopsis*, le robinoside de deux *Melilotus*, le scutellaroside de huit espèces (*Scutellaria*, *Galeopsis*, *Erigeron*, *Centaurea*) et le baïcaloside de deux *Scutellaria*.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) Les spectres d'absorption ont été effectués par M. Henri Hespel et Mme Claude Houelle (Laboratoire d'Infrarouge, Faculté de Pharmacie).

(2) V. Plouvier, *Thèse Doct. Sc. Nat.*, Paris, 1941, p. 114; *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 322.

(3) V. Plouvier, *Thèse Doct. Pharmacie*, Paris, 1945, p. 56 et 62.

(4) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 599.

(5) K. Egger et H. Reznik, *Planta*, 57, 1961, p. 239.

(6) C. Charaux, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 8, 1926, p. 915.

(7) C. A. Marsh, *Biochem. J.*, 59, 1955, p. 58.

(8) C. Charaux et J. Rabaté, *J. Pharm. Chim.*, (9), 1, 1940, p. 401.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum d'Histoire naturelle, Paris.*)

BIOCHIMIE ÉLECTRONIQUE. — *Étude théorique de* DNA-M^{+n} *et de* RNA-M^{+n} *déterminants dans la synthèse des acides nucléiques.* Note de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le calcul des niveaux d'énergie moléculaires des électrons π dans les molécules planes pu-M^{+n}py, montre que le cation métallique rend le DNA-M^{+n} ou le RNA-M^{+n} déterminant par rapport au DNA et RNA à liaisons H, dans la synthèse des acides nucléiques. Rapprochement possible avec le mécanisme d'action des DNA bactériophages et RNA virus.

Les acides nucléiques et particulièrement DNA, fixent facilement les cations métalliques. Étant donné la structure chimique des nucléotides on peut penser que, dans chaque plan purine-pyrimidine (pu-py) les deux liaisons H sont remplacées par quatre liaisons hybrides. Le cation métallique central sert alors d'intermédiaire entre pu et py. Pour la plupart des cations bivalents et trivalents il reste encore deux liaisons hybrides vacantes, perpendiculaires au plan pu-py, donc selon l'axe de l'hélice formée par l'acide nucléique. D'autre part, cet axe est dans un des plans parallèles aux plans des orbitales π moléculaires des pu-py.

Dans chaque plan pu-M^{+n}-py la présence du cation métallique a pour effet de changer les niveaux d'énergie moléculaires des électrons π par rapport à ce qu'ils étaient dans pu-py à liaisons H. En abaissant la valeur des plus bas niveaux libres (p. b. n. l.), ce cation métallique peut permettre que le p. b. n. l. de pu-M^{+n}-py se trouve au-dessous du plus haut niveau occupé (p. h. n. o.) de pu-py. Si ces deux molécules sont dans des plans parallèles et suffisamment proches, il peut y avoir transfert d'une paire d'électrons du p. h. n. o. de pu-py sur le p. b. n. l. de pu-M^{+n}-py. En fait, cette paire sera reçue dans une orbite de liaison du complexe, ayant Z comme direction d'axe. Elle servira de liaison entre les deux molécules planes pu-py et pu-M^{+n}-py par l'intermédiaire d'une orbitale moléculaire (p_z, d_z) du complexe organo-métallique. Les orbites de liaisons de M^{+n} avec pu-py étant $d_{x^2-y^2}$, s, p_x, p_y il reste les orbitales d_z et p_z. Il a donc été fait le calcul des niveaux d'énergie π des molécules pu-M^{+n}-py adénine-thymine (AT), guanine-cytosine (GC) adénine-uracile (AU) et avec différents M^{+n}.

1. M^{+n} APPARTENANT AUX MÉTAUX ALCALINOTERREUX :

	DNA-Ca^{2+}.		RNA-Ca^{2+}.	DNA-Mg^{2+}.		RNA-$^2Mg^{+}$.
	A-Ca^{+2}-T.	G-Ca^{+2}-C.	A-Ca^{+2}-U.	A-Mg^{+2}-T.	G-Mg^{+2} C.	A-Mg^{+2} U.
p. h. n. o.	1,3133	1,3213	1,3142	1,3628	1,3222	1,4325
p. b. n. l.	1,2888	1,2632	0,9865	1,2250	1,2854	1,0015

Si l'on compare ces valeurs des niveaux d'énergie à celles trouvées [1] pour les molécules planes pu-py du DNA et du RNA selon les modèles de Watson et Crick : AT (p. h. n. o. : 12410; p. b. n. l. : 1,2239),

GC (p. h. n. o. : 1,3209; p. b. n. l. : 1,1785), AU (p. h. n. o. : 1,2534; p. b. n. l. : 0,9853), on remarque que le cation métallique a pour effet de rapprocher le p. b. n. l. du p. h. n. o.

Interaction du DNA-M^{+n} *et* RNA-M^{+n} *avec* DNA *et* RNA. — Pour qu'il puisse y avoir interaction entre les acides nucléiques, il est nécessaire que les hélices soient « désenroulées » et que les plans pu-py et pu-M^{+n}-py soient parallèles et à faible distance. Ceci peut sans doute se réaliser dans le noyau ou le ribosome où ces acides nucléiques sont ordonnés. Alors l'un des acides nucléiques peut servir de « primer » au moment de la synthèse de l'autre. Celui qui se synthétise aux dépens des éléments de l'autre est alors l'agent « déterminant » de la synthèse. C'est toujours « l'accepteur » qui est déterminant puisqu'il reçoit alors la paire d'électrons dans ses orbitales.

DNA/DNA-M^{+n}. — Les p. b. n. l. de A-Ca^{+2}-T et G-Ca^{+2}-C sont accepteurs de la paire π du p. h. n. o. de AT. Que l'une ou l'autre de ces molécules se trouve au voisinage et parallèle à AT, il y aura formation d'un DNA hybride tel que

$$\frac{\text{AT} + \text{A-Ca}^{+2}\text{-T}}{\text{G-Ca}^{+2}\text{-C}} = 2.$$

Pour le DNA-Mg^{+2}, seul le p. b. n. l. de G-Mg^{+2}-C est accepteur de la paire d'électrons du p. h. n. o. de AT en donnant aussi un DNA hybride de séquence

$$\frac{\text{AT} + \text{A-Mg}^{+2}\text{-T}}{\text{G-Mg}^{+2}\text{-C}} = 2.$$

DNA/RNA-M^{+n}. — Le p. h. n. o. de AT étant donneur sur le p. b. n. l. de G-Ca^{+2}-C et G-Mg^{+2}-C, il peut théoriquement, au contact de DNA avec un RNA-M^{+2}, se former un RNA hybride de séquence

$$\frac{\text{AT} + \text{A-Ca}^{+2}\text{-U}}{\text{G-Ca}^{+2}\text{-C}} = 2 \quad \text{ou} \quad \frac{\text{AT} + \text{A-Mg}^{+2}\text{-U}}{\text{G-Mg}^{+2}\text{-C}} = 2.$$

RNA/RNA-M^{+n}. — Le p. h. n. o. (1,2534) de AU est également « donneur » sur le p. b. n. l. de G-Ca^{+2}-C (1,2632) et sur le p. b. n. l. de G-Mg^{+2}-C (1,2854). Donc les RNA-Ca^{+2} et RNA-Mg^{+2} sont déterminants dans la synthèse de cet acide nucléique avec un léger avantage pour le complexe magnésien dont le niveau accepteur est légèrement plus bas. (*La valeur propre trouvée devant être multipliée par un coefficient négatif pour exprimer la valeur de l'énergie, donc plus la valeur absolue est élevée plus l'énergie est basse.*)

2. M^{+n} APPARTIENT AUX MÉTAUX DE TRANSITION. — Parmi les cations appartenant aux métaux de transition, il a été choisi ceux qu'on peut rencontrer dans le métabolisme animal ou végétal.

Dans le complexe pu-M^{+n}-py, l'orbitale interne $d_{x^2-y^2}$ peut être utilisée, ce qui rend ce complexe très stable. Donc les liaisons M^{+n} pu-M^{+n}-py sont moins facilement dissociables que des liaisons H

M^{+n}.	DNA-M^{+n}. A-M^{+n}-T. p. h. n. o.	p. b. n. l.	G-M^{+n}-C. p. h. n. o.	p. b. n. l.	RNA-M^{+n}. A-M^{+n}-U. p. h. n. o.	p. b. n. l.
Mn^{+2}	1,4180	1,2889	1,4086	1,3196	1,4076	1,0107
Fe^{+2}	1,5031	1,2890	1,4383	1,3195	1,4520	1,0241
Ni^{+2}	1,5847	1,2891	1,4878	1,3193	1,4865	1,0464
Fe^{+3}	1,7975	1,2893	1,7451	1,3200	1,4840	1,1627
Cr^{+3}	1,7921	1,2893	1,7393	1,3199	1,4826	1,1404

Les niveaux d'énergie des électrons dans les complexes pu-M^{+n}-py sont abaissés à tel point que les p. b. n. l. de A-M^{+n}-T sont accepteurs par rapport au p. h. n. o. de AT et de AU en même temps que les p. b. n. l. de G-M^{+n}-C sont sensiblement au même niveau que le p. h. n. o. de GC (1,3209).

En supposant que deux chaînes d'acide nucléique désenroulées se trouvent être parallèles et suffisamment proches pour qu'il y ait possibilité de transfert électronique, celui qui possède dans ses plans pu-py un niveau accepteur est « déterminant » dans la synthèse de l'acide nucléique « résultant ».

DNA/DNA-M^{+n}. — Pour tous les cations métalliques du tableau les p. b. n. l. de A-M^{+n}-T sont accepteurs d'une paire du p. h. n. o. (1,2410) de AT amorçant ainsi une liaison intermoléculaire. De plus, tous les p. b. n. l. de G-M^{+n}-C sont sensiblement à la même hauteur que le p. h. n. o. (1,3209) de GC. Il s'ensuit que le DNA-M^{+n} forme avec DNA un DNA hybride contenant en alternance tous les plans pu-py du DNA et pu-M^{+n}-py du complexe DNA-M^{+n}. Le DNA résultant a la séquence

$$\frac{\text{AT} + \text{A-M}^{+n}\text{-T}}{\text{GC} + \text{G-M}^{+n}\text{-C}} = 1$$

DNA/RNA-M^{+n}. — Dans le cas où RNA-M^{+n} se trouve en contact avec DNA, le p. b. n. l. de G-M^{+n}C est accepteur par rapport au p. h. n. o. de AT. Le RNA hybride résultant est alors, comme dans le cas des cations Ca^{2+} ou Mg^{2+}, de séquence

$$\frac{\text{AT} + \text{A-M}^{+n}\text{-U}}{\text{G-M}^{+n}\text{-C}} = 2.$$

RNA/RNA-M^{+n}. — Aucun des A-M^{+n}-U n'a de p. b. n. l. accepteur de p. h. n. o. (1,2534) de AU. Par contre, tous les p. b. n. l. de G-M^{+n}-C ont sensiblement la même énergie que le p. h. n. o. de GC. D'où, s'il y a interaction entre ces molécules, un RNA résultant de séquence

$$\frac{\text{AU} + \text{A-M}^{+n}\text{-U}}{\text{G-M}^{+n}\text{-C}} = 2.$$

Conclusion. — Le cation métallique en abaissant les niveaux d'énergie des pu-py peut donner des pu-M^{+n}-py accepteurs d'une paire dans une orbite ayant sa direction de liaison selon un axe perpendiculaire au

plan pu-py. Naturellement, pour que cette interaction ait lieu, il faut que « donneur » et « accepteur » soient dans des plans parallèles et proches. Le DNA « accepteur » ou le RNA « accepteur » devient alors « déterminant » dans la synthèse de l'acide nucléique « résultant ». Lorsqu'il s'agit d'une interaction entre DNA et RNA, l'acide nucléique résultant peut contenir des plans AT et AU.

Pour la séquence de l'acide nucléique résultant, deux cas se présentent :

1° Un seul des plans pu-py du DNA ou du RNA est donneur. Le DNA donneur ou le RNA donneur est supprimé au profit de la synthèse du DNA accepteur ou du RNA accepteur, qui est alors déterminant. Le DNA résultant ou le RNA résultant a la séquence 2 ou 1/2 selon que le pu-py donneur soit AT ou GC.

2° Les deux molécules planes AT et GC ont un p. h. n. o. donneur sur chacun des p. n. n. l. du DNA-M^{+n}. Il y a alors synthèse d'un DNA « résultant » qui contient en alternance les pu-py et pu-M^{+n}-py et a pour séquence :

$$\frac{AT + A\text{-}M^{+n}\text{-}T}{GC + G\text{-}M^{+n}\text{-}C} = 1.$$

Pour les cations métalliques étudiés, seuls les DNA donnent ce type d'acide nucléique résultant.

On peut faire un rapprochement entre le mécanisme d'action des complexes DNA-M^{+n} et RNA-M^{+n} et celui trouvé pour des DNA et RNA contenant des analogues de purine ou pyrimidine normales.

On peut supposer que, comme pour le bactériophage T_2 où le G-5HMC rend le DNA_{phage} déterminant, il existe des bactériophages possédant des complexes DNA-M^{+n}. Ainsi le Ca^{+2} est indispensable pour l'infection de *E. coli* par T_5. On peut imaginer qu'il y a formation de DNA-Ca^{+2}, celui-ci est déterminant pour la synthèse d'un DNA résultant de séquence (AT + A-Ca^{+2}-T)/(G-Ca^{+2}-C) variant de 1 à 2 selon que ce sont des plans AT qui sont près des plans pu-Ca^{+2}-py ou des plans GC (les AT étant donneurs, mais pas les GC). On peut même concevoir des virus dont le RNA serait déterminant par rapport au RNA de l'hôte pour la synthèse d'un RNA dont la séquence serait, soit 2, soit 1/2. Certains complexes RNA-M^{+n} peuvent avoir ce mécanisme d'action.

(1) A. Goudot, *Cahiers de Physique* (sous presse).

VIROLOGIE. — *Le problème de la spécificité de la guanidine pour le développement d'un mutant guanidine-exigeant du poliovirus* (¹). Note (*) de M. **André Lwoff**, Mme **Marguerite Lwoff** et M. **Alexandre Koch**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

La guanidine nécessaire au développement d'un mutant guanidine-exigeant du poliovirus peut être remplacée par des corps possédant le radical guanidino, guanyle ou uréylène tels que l'arginine, la créatine, l'uracile, la carbamylglycine, la semicarbazide. L'ornithine, la glycine et l'adénine sont également actives, cependant que l'urée est inefficace.

En l'absence de guanidine, le développement du mutant guanidine-exigeant du poliovirus I est totalement bloqué : l'exigeance est absolue (²). On devait se demander si des corps autres que la guanidine pourraient assurer le déroulement du cycle viral. Des composés possédant le radical guanidino, guanyle, carbamido ou uréylène ont été testés. Les cellules infectées sont mises en suspension dans un milieu additionné des corps à étudier, et la cinétique de la production d'unités capables de former des plages suivie durant 7 à 8 h.

	Concentration en 10^{-4} M.	Rdt (%).
Guanidine	10	100
	5	52
	2	15
	1	3
	0,5	0,4
Méthylguanidine	100	31
	50	14,5
	20	6
N, N-diméthylguanidine	40	8,5
Aminoguanidine	200	21
Créatine	30	9
Carbamylglycine	100	8
Arginine	100	10
Semicarbazide	100	14
Uracile	40	11
Ornithine	200	26
Glycine	200	24
Adénine	50	24
Urée	200, 100, 10 et 2	0

Pour exprimer l'activité d'une substance on a pris comme terme de comparaison le rendement maximal obtenu en présence de guanidine 10^{-3} M, concentration optimale. L'activité d'une substance à concentration donnée est exprimée par le pourcentage du rendement par rapport au rendement maximal. C'est là, bien entendu, une décision arbitraire, car on pourrait tenir compte de la durée de la période qui s'écoule entre l'addition de

la substance et le début de l'apparition des virions, ainsi que de la vitesse de multiplication virale durant la période exponentielle. Pour des raisons de commodité, nous considérons uniquement le rendement.

Toutes les substances étudiées inhibent le développement de la souche sensible à la guanidine à l'exception de la semicarbazide qui accélère le développement et augmente le rendement [3].

On voit que les corps les plus efficaces envers le mutant exigeant ne permettent qu'un rendement de 25 à 30 %, rendement qui est atteint pour une concentration en guanidine de 3.10^{-4} M. Les corps les plus efficaces sont donc 30 à 60 fois moins actifs que la guanidine.

Nous avons pensé un moment que l'activité pouvait être liée à la présence d'un radical guanidino, guanyle ou uréylène, ou plus généralement carbamido. De nouvelles expériences montraient toutefois que l'ornithine, l'adénine et la glycine sont actives. On aurait pu alors être tenté de conclure qu'un radical du type carbamido n'était pas en jeu. Cependant il se trouve que nous mettons en œuvre un système cellule/virus et que les cellules animales sont capables de désaminer de nombreux composés. Les désaminations ou bien sont liées à une transamination, ou bien aboutissent à des ions NH_3 qui entrent dans le cycle de Krebs, arginine-ornithine-citrulline-arginine, et sont éliminés sous forme d'urée. De plus, l'arginine, par l'intermédiaire de la glycocyamine, est à l'origine de la créatine qui est active pour le mutant guanidine-exigeant. Il convient de rappeler que l'urée et la guanidine exercent leur action inhibitrice sur des récepteurs viraux différents comme le montre l'étude de la physiologie comparée de divers mutants : la souche sauvage est sensible à l'urée et à la guanidine, le mutant résistant à la guanidine est sensible à l'urée, le mutant résistant à l'urée, sensible à la guanidine [4].

Les données concernant le mutant guanidine-exigeant peuvent maintenant être considérées dans leur ensemble. Toutes les substances actives, c'est-à-dire capables de remplacer la guanidine, ou bien possèdent le radical carbamido, ou bien sont des donateurs potentiels de NH_3 [5]. L'urée est inactive, mais les Mammifères étant dépourvus d'uréase, l'urée n'est pas métabolisée et ne saurait être une source de groupements NH_3. La guanidine est de loin la substance la plus active. On est ainsi conduit à se demander à nouveau si ce n'est pas vraiment la présence du radical guanyle ou guanidino qui détermine l'activité à l'égard du mutant guanidine-exigeant.

Si cette hypothèse correspond à la réalité, la guanidine ou les composés possédant le radical supposé actif agiraient directement sur le récepteur viral. L'efficacité des substances dépourvues du radical présumé actif serait alors liée à la formation de composés actifs.

La plupart des substances mises en œuvre sont des métabolites cellulaires normaux. Il est évident que, dans les conditions de nos expériences, les cellules ne renferment pas de corps actifs à concentration suffisante

pour inhiber le développement de la souche sensible à la guanidine ou pour assurer le cycle du mutant guanidine-exigeant. Une perturbation du métabolisme cellulaire pourrait renverser cette situation.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Foundation » des États-Unis d'Amérique.

(2) A. LWOFF, A. KOCH et M. LWOFF, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5228.

(3) A. LWOFF et M. LWOFF (non publié).

(4) A. LWOFF, M. LWOFF et A. KOCH, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5228.

(5) *Note ajoutée sur épreuve :* Le carbonate d'ammonium est actif : Rdt 58, 36 et 16 % pour des concentrations respectives de 20, 10 et 5. 10^{-4} M.

(*Service de Physiologie microbienne de l'Institut Pasteur.*)

IMMUNOLOGIE. — *Études morphologique et immuno-électrophorétique des tumeurs plasmocytaires induites chez la Souris.* Note (*) de M. **Günther Hermann** (1), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons étudié l'induction des tumeurs plasmocytaires avec le Bayol F chez 120 souris de souche Balb c/Gif. Dans 100 % des cas, nous avons obtenu un paraffinome péritonéal multinodulaire et après 10 mois, une transformation probablement spontanée en tumeur plasmocytaire a été constatée dans 13 % des cas. Une tumeur particulière est décrite.

En injectant dans la cavité péritonéale des souris de souche Balb/c, le Bayol F, une huile minérale ne contenant pas de substances aromatiques, Potter et coll. [(2), (3)] ont pu induire, soit des ascites hémorragiques contenant des cellules plasmocytaires d'aspect pathologique, soit des tumeurs plasmocytaires transplantables. Ces souris montrent en électrophorèse simple et en analyse immuno-électrophorétique des dysprotéinémies et dysprotéinuries comparables à celles qu'on observe chez l'Homme au cours de la maladie de Kahler, de certaines leucémies lymphoïdes, des réticuloses malignes et des réticulosarcomes.

Les injections ont été faites d'après les indications de Potter. Nous avons examiné le développement macroscopique et cytologique du stade « lipogranulomateux », d'une part, et les changements des protéines sériques, d'autre part, en employant des immunsérums de lapin anti-protéines sériques de la Souris et un immunsérum contenant des anticorps contre la γ-globuline, la β_{III}-2 globuline et la transferrine.

Trois stades peuvent être distingués au cours du développement de cet état pathologique :

1° La libération de cellules mononucléaires avec un protoplasme basophile et de macrophages au cours des premiers jours. Déjà, en 1954, Mackaness avait observé qu'on pouvait obtenir des suspensions riches en cellules mononucléaires en injectant de l'huile de paraffine dans la cavité péritonéale des lapins ou des cobayes (4);

2° Peu de temps après l'injection, on observe la formation de petits nodules blancs le long des vaisseaux et des canaux lymphatiques du péritoine viscéral et pariétal. Ces nodules sont riches en cellules monocytaires basophiles ou hyperbasophiles, en macrophages et en plasmocytes d'aspect normal. On voit couramment des cellules mononucléaires d'aspect très varié avec de multiples vacuoles qui ont phagocyté l'huile injectée. Le nom d'état lipogranulomateux sous lequel Potter a désigné ce deuxième stade ne nous semble pas être adéquat, étant donné que, malgré une ressemblance histopathologique, un lipogranulome et un

paraffinome se distinguent nettement du point de vue chimique. Le paraffinome expérimental continue à évoluer au cours des injections répétées. Déjà 20 semaines après la première injection, la ligne de précipitation des γ-globulines montre en immuno-électrophorèse une légère bifurcation dans sa partie anodique et cette bifurcation progresse de plus en plus vers l'extrémité cathodique de la ligne des γ-globulines. Après 24 semaines, cette bifurcation devient de plus en plus prononcée et chez plusieurs



Fig. 1. — Empreinte de la tumeur III C_7. Coloration May-Grünewald-Giemsa (G × 2 250). Deux proplasmoblastes hyperbasophiles, une mitose et à droite une petite cellule avec fragments multiples de noyaux.

souris, on observait des dédoublements et même des triplements de la ligne des γ-globulines; nous pensons que ce phénomène traduit une hétérogénéité croissante des γ-globulines ([5]). Ces changements correspondent bien au développement de plus en plus important du paraffinome péritonéal;

3° Le troisième stade correspond à l'apparition des ascites et des tumeurs. Avec une incidence maximale vers le dixième mois après la première injection, nous avons observé l'apparition d'ascites hémorragiques et plasmocytaires dans 44 % des cas et de tumeurs dans 13 % des cas. Les ascites se développent pendant 4 à 8 semaines. Les tumeurs

sont souvent solitaires et localisées dans le mésentère. Les modifications des protéines sériques apparaissent souvent peu de temps après le développement des ascites et des tumeurs. L'image immuno-électrophorétique ne permet pas de conclure à la présence d'une tumeur. Nous avons observé des tumeurs et des ascites sans pouvoir déceler d'anomalies protidiques mais beaucoup de cas montrent des globulines atypiques très variées dans le sérum et le liquide ascitique. Nous avons modifié la fréquence des injections chez d'autres groupes de souris et ces expériences ont démontré que le développement du paraffinome péritonéal dépend de la quantité de Bayol F injecté et de la fréquence des injections, l'âge des souris lors de la première injection étant pratiquement sans importance. On peut favoriser l'apparition des stades 1 et 2, mais la

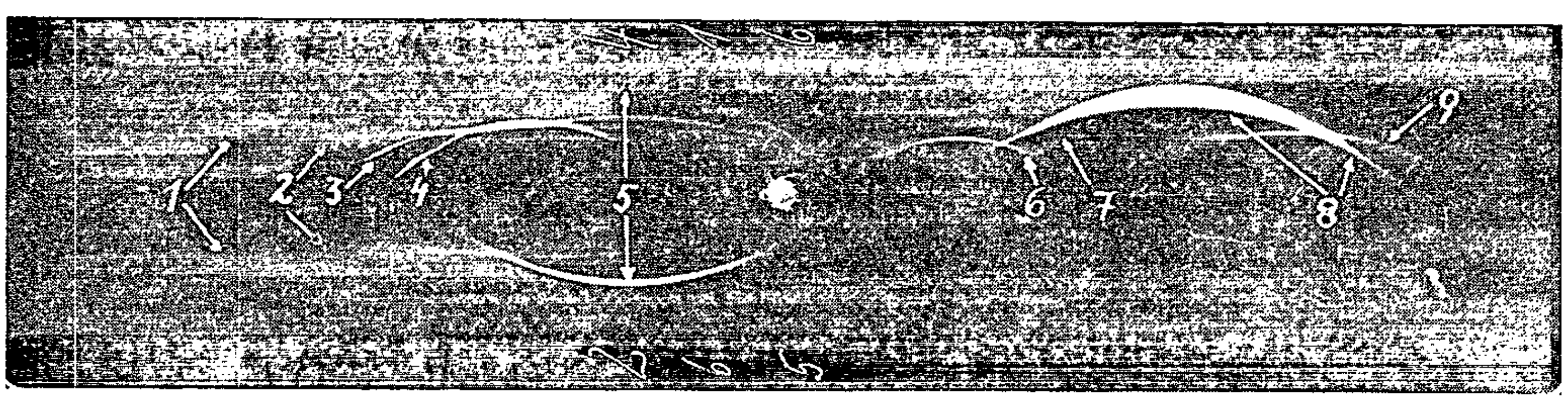


Fig 2. — Analyse immuno-électrophorétique du sérum de la souris III C_7, 416, Immunsérum de lapin anti-protéines sériques de souris Balb/c; 265, Immunsérum de lapin avec des anticorps anti-γ-globulines et anti-transferrine. 1. γ-globuline myélomateuse lente; 2, γ-globuline normale ; 3, β_{III}-2-globuline; 4. β_{III}-1-globuline; 5. Transferrine; 6 et 7. Les deux α_2-estérases; 8. Albumine; 9. β-lipoprotéine-estérase.

formation des tumeurs elles-mêmes semble être due à une transformation spontanée. La présence de particules virales a été démontrée par le Docteur Nicole Grandboulan en microscopie électronique et l'on pourrait hypothétiquement attribuer à celles-ci la transformation de la cellule normale en cellule tumorale.

La tumeur III C_7 est particulièrement intéressante. Elle était multiloculaire, trois tumeurs étaient localisées séparément dans le mésentère, une tumeur sur le péritoine pariétal et deux tumeurs dans la concavité du sacrum. L'ascite et les tumeurs contenaient de grandes cellules hyperbasophiles du type des proplasmoblastes; les mitoses étaient fréquentes et beaucoup de cellules possédaient des noyaux fragmentés en plusieurs morceaux (*fig.* 1). L'analyse immuno-électrophorétique ([6]) montrait une protéine myélomateuse de mobilité très lente dans le sérum et surtout dans l'ascite, ayant une identité immunologique partielle avec les γ-globulines normales (*fig.* 2). La β_{III}-2 globuline et la β_{III}-1 globuline étaient inchangées mais la ligne de la macroglobuline était très prononcée et montrait une double courbure atypique avec certains immunsérums.

Depuis quatre passages, la tumeur est transplantable avec une incidence de 100 % et la γ-globuline myélomateuse apparaît généralement 8-14 jours après la transplantation. Histologiquement, il s'agit d'un plasmosarcome.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) Mlle Inge Erk a collaboré techniquement.

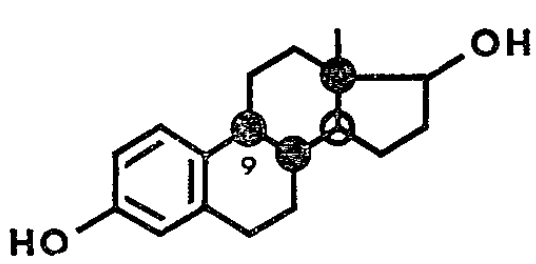
(2) M. POTTER et C. L. ROBERTSON, *J. Nat. Cancer Inst.*, 25, 1960, p. 849.
(3) M. POTTER et E. L. KUFF, *J. Nat. Cancer Inst.*, 26, 1961, p. 1109.
(4) G. B. MACKANESS, *J. Pathol. Bact.*, 64, 1952, p. 429.
(5) N. TALAL, G. HERMANN, CH. DE VAUX ST. CYR et P. GRABAR (sous presse).
(6) P. GRABAR et P. BURTIN, *Analyse immuno-électrophorétique*, Masson, Paris, 1 vol., 1960.

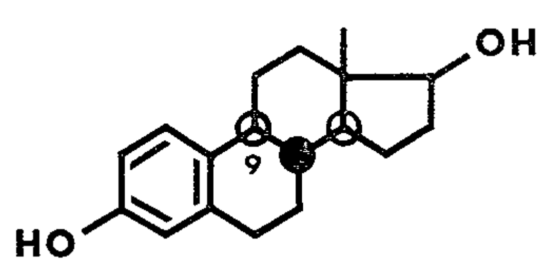
(Laboratoire d'Immunochimie, Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer, Villejuif, Seine.)

THÉRAPEUTIQUE EXPÉRIMENTALE. — *Le 9-iso-estradiol, son activité biologique. Influence de la configuration stéréochimique.* Note (*) de Mme **Thérèse Feyel-Cabanes**, présentée par M. Léon Velluz.

Par une seule inversion stéréochimique au niveau du carbone 9 (9-*iso*-estradiol), on réalise une dissociation entre les effets exercés sur l'utérus et sur le vagin de la Ratte castrée par l'hormone folliculinique naturelle.

La préparation par synthèse totale, dans notre laboratoire, de plusieurs isomères stéréochimiques des stéroïdes naturels [1] nous a permis d'étudier plus particulièrement l'un d'eux au point de vue biologique : le 9-*iso*-estradiol [2]. Ce sont les premiers résultats de cette étude que nous apportons dans cette Note.


9-Isoestradiol


Estradiol

1. Matériel et méthodes. — L'étude des effets estrogènes de l'estradiol naturel et du 9-*iso*-estradiol a été effectuée à l'aide des tests suivants :

a. Test d'Allen-Doisy. — Des rattes de 200 g environ, castrées depuis trois semaines, sont préalablement éprouvées avec 1 μg de benzoate d'estradiol; après trois semaines de repos, les femelles dont la sensibilité à l'estrogène a été normale sont traitées avec les produits à étudier; les frottis vaginaux formés uniquement de cellules kératinisées sont seuls considérés comme positifs.

b. Test du poids de l'utérus [3]. — Des rattes de 22-23 jours sont traitées pendant 3 jours consécutifs et sacrifiées le 4e jour; l'utérus est alors prélevé, disséqué, essoré et pesé.

c. Test de Velardo [4]. — Des rattes de 90 jours sont castrées au jour 0, traitées aux 7e, 8e et 9e jours et sacrifiées au 10e jour; l'utérus est prélevé, disséqué, essoré et pesé; l'utérus et le vagin sont fixés et colorés suivant les techniques histologiques usuelles.

Pour tous ces tests, les stéroïdes considérés ont été placés en solution dans l'huile d'olive neutre additionnée de 5 % d'alcool benzylique et administrés en injections sous-cutanées.

2. Résultats et commentaires. — *a. Test d'Allen-Doisy.* — L'estradiol à la dose de 5 μg, administré en une fois fournit une réponse positive dans 50 à 75 % des cas. Le 9-*iso*-estradiol doit être injecté à la dose totale de 750 μg en une fois pour conduire au même résultat.

Selon ce test et d'après nos essais, le rapport des doses actives estradiol/9-*iso*-estradiol est de 1/150.

b. Test du poids de l'utérus. — Le dosage comparatif a été pratiqué en six points. L'estradiol a ainsi été administré aux doses totales de 0,05, 0,10 et 0,20 μg pour lesquelles les poids (moyens) de l'utérus étaient respectivement de 34,18; 51,52 et 75,82 mg. Le 9-*iso*-estradiol a été injecté aux doses totales de 37,5; 75,0 et 150,0 μg, pour lesquelles les poids (moyens) de l'utérus étaient respectivement de 37,86; 60,34 et 79,60 mg. L'étude statistique des résultats à l'aide de l'analyse de variance donne F $\triangle$ 1 ([5]) pour la différence entre estradiol et 9-*iso*-estradiol; il y a parallélisme.

Dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placée, le rapport des doses actives sur le poids de l'utérus : estradiol/9-*iso*-estradiol est donc 1/750. La comparaison de cette valeur avec celle obtenue en *a* montre qu'il existe une dissociation nette entre la quantité de 9-*iso*-estradiol nécessaire pour obtenir la kératinisation vaginale sur le test d'Allen-Doisy et celle qui est requise pour obtenir une droite de régression superposable à celle de l'estradiol sur le test du poids de l'utérus.

c. Test de Velardo. — Il importait de vérifier cette première appréciation en utilisant le même animal pour observer les réponses des deux effecteurs à l'égard d'un même stimulus : ce que nous avons entrepris selon le test de Velardo.

Des rattes castrées au jour 0 ont reçu aux 7e, 8e et 9e jours : soit le solvant, soit 0,3 μg (dose totale) d'estradiol, soit 450 μg (dose totale) de 9-*iso*-estradiol. A l'autopsie, au 10e jour, les poids moyens d'utérus étaient les suivants : témoins, 127,1 mg; estradiol, 346,7 mg (liquide exclu); 9-*iso*-estradiol, 170,1 mg.

Chez la Ratte en estrus physiologique, l'aspect morphologique de l'utérus et du vagin est caractéristique de cet état. L'utérus est plus développé qu'en diestrus ou en métaestrus; la motilité de la musculature est augmentée; le chorion est œdemacié et l'épithélium endométral cylindrique présente des noyaux basaux; l'épithélium vaginal pluristratifié rejette dans la lumière ses assises superficielles kératinisées qui desquament. Ces deux aspects de l'utérus et du vagin sont concomitants au jour de l'estrus (*fig.* 1 et 2).

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

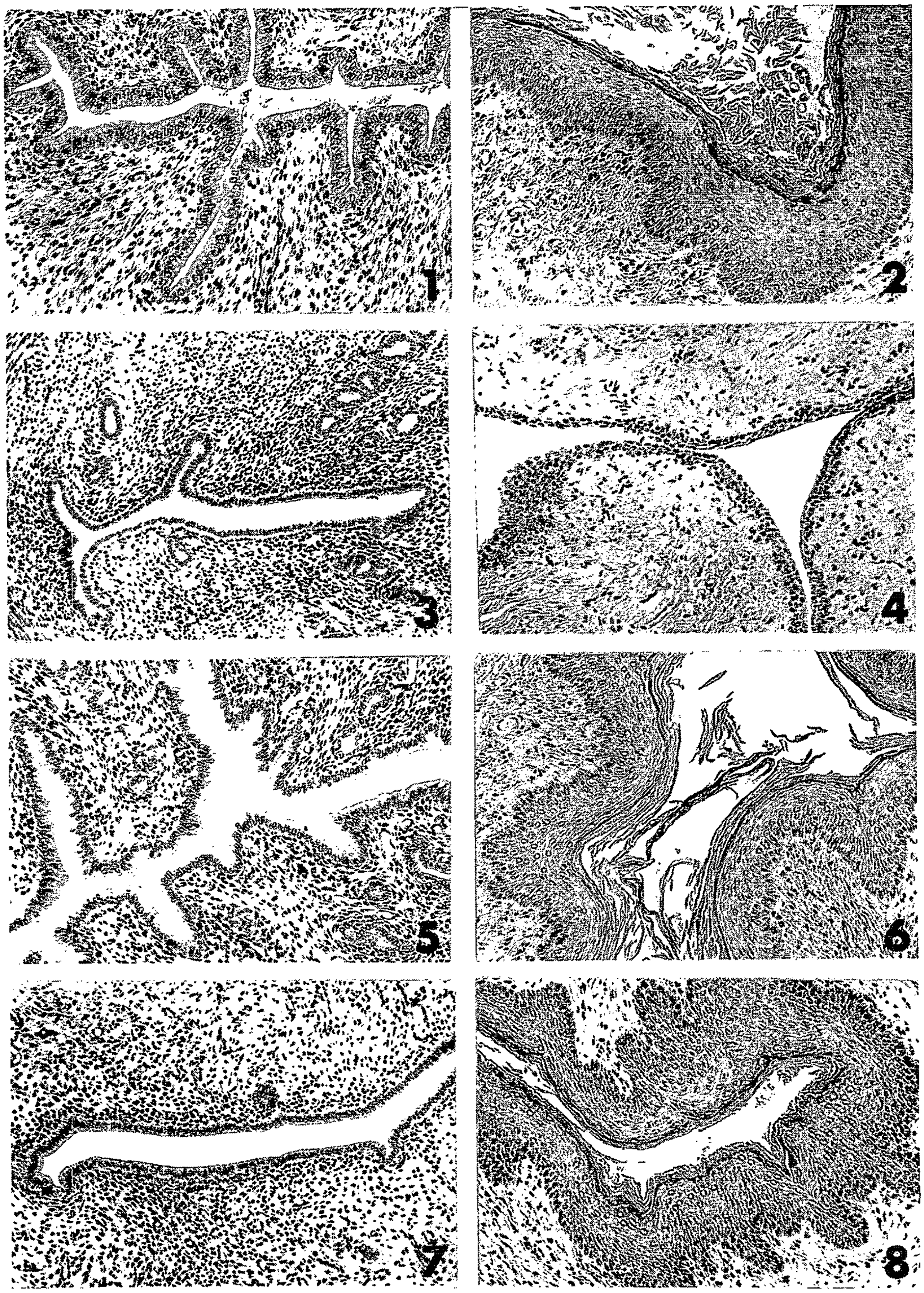
Fig. 1 et 2. — Utérus et vagin d'une ratte en estrus.

Fig. 3 et 4. — Utérus et vagin d'une ratte castrée depuis 10 jours.

Fig. 5 et 6. — Utérus et vagin d'une ratte castrée traitée avec 0,3 μg d'estradiol.

Fig. 7 et 8. — Utérus et vagin d'une ratte castrée traitée avec 450 μg de 9-*iso*-estradiol.

(Photos réalisées par M. Lobrot.)



La castration met au repos ces effecteurs qui prennent très rapidement l'aspect caractéristique du diestrus; l'utérus blanchâtre et filiforme possède une musculature peu mobile; son chorion est dense et l'épithélium endométral bas est occupé dans toute sa hauteur par les noyaux; à un tel utérus correspond un vagin dont l'épithélium bistratifié aplati signe le repos hormonal (*fig.* 3 et 4).

Si, à des rattes ainsi mises au repos par la castration, on administre en 3 jours par voie sous-cutanée 0,3 μg d'estradiol, on observe au lendemain de la dernière injection des images identiques en tous points à celles décrites pour la phase estrale physiologique (*fig.* 5 et 6); l'action de l'hormone injectée a été *simultanée* et de même intensité sur l'utérus et le vagin, comme celle de l'hormone endogène.

Mais, si l'estradiol est remplacé par son isomère en position 9, le tableau obtenu est différent : pour une dose totale de 450 μg administrée en 3 jours par voie sous-cutanée, l'utérus est en diestrus et le vagin en estrus (*fig.* 7 et 8). Dans ce cas également, on observe une dissociation entre l'action du stéroïde sur l'utérus et sur le vagin. Ces résultats confirment, en les précisant, ceux obtenus avec les deux tests précédents.

3. En bref, les divergences d'action ici observées entre l'estradiol et son isomère artificiel, le 9-*iso*-estradiol, sont uniquement affaire de configuration spatiale. La position inversée du carbone 9 semble retentir d'une façon flagrante sur la réponse biologique. Dans les expériences qui viennent d'être rapportées tout se passe en effet comme si, les effecteurs étant normalement conditionnés pour réagir d'une façon synergique à l'estradiol, ce conditionnement particulier n'était plus valable pour le 9-*iso*-estradiol.

Cette conclusion vient à l'appui de la notion récemment développée par L. Velluz, G. Nominé et R. Bucourt (1 *b*) d'une configuration stéroïde *critique*, c'est-à-dire d'un seuil d'isomérie en deçà et au-delà duquel les effets hormonaux généralement multiples des principes stéroïdes pourraient offrir quelques exemples singuliers de dissociation.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) L. Velluz, G. Nominé et R. Bucourt, *Comptes rendus* : *a*, 252, 1961, p. 3903 (avec A. Pierdet et J. Tessier); *b*, 257, 1963, p. 811.

(2) Le « 9-*iso*-estradiol » ou 9β-estradiol (F 227°, $[\alpha]_D$ — 55° en dioxane) a été préparé par R. Bucourt et L. Pénasse à partir de la 19-nor 9β, 10 α-testostérone précédemment décrite (*Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3903).

(3) H. D. Lauson, C. G. Heller, J. B. Golden et E. L. Sevringhaus, *Endocrinology*, 24, 1939, p. 35.

(4) J. T. Velardo, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 75, 1959, p. 441.

(5) F 2,62 pour 5 et 24 DL.

(35, *boulevard des Invalides, Paris.*)

ERRATUM.

(*Comptes rendus* du 14 octobre 1963.)

Note présentée le 7 octobre 1963, de MM. *Jacques Bauche*, *Jean Blaise* et *Mark Fred*, Second système du spectre d'arc du plutonium. Nouveaux niveaux pairs des spectres I et II et potentiel d'ionisation de Pu I :

Page 2261, tableau II, *au lieu de* J = 2.....2699, *lire* J = 3.....2699; *au lieu de* J = 3.....2553, *lire* J = 2.....2553.

Page 2262, tableau IV, 1re colonne, 13e ligne, *au lieu de* 17917,2, *lire* 17917,5; 3e colonne, 6e ligne, *au lieu de* 27728,4.....3, *lire* 27728,3.....4.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 DÉCEMBRE 1963.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

M. ANDRÉ CAILLEUX prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Académiciens libres, par la mort de M. *Camille Gutton*.

M. le MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la Chaire de Zoologie des Mammifères et des Oiseaux, vacante au Muséum national d'Histoire naturelle.

(Renvoi à la Section de Zoologie.)

Mme Vve FERNAND JOURDAN, Mmes PIERRE-RAYMOND AUCHAPT, FRANÇOIS AUGÉ, Mlles GENEVIÈVE CATEIGNE, CLAUDE LALOU, Mmes PAUL LAUNAY, ROBERT MERCIER, BERNARD PULLMAN, MAURICE VINCENT; MM. JEAN ADRIAN, LOUIS ARBEY, ANDRÉ AUTHIER, GEORGES BARSKI, JEAN BESSON, GÉRARD BISERTE, JACQUES BOULON, PIERRE BOURRELLY, PAUL BOUSQUET, PIERRE BRISSONNEAU, PIERRE BROUSSE, EDMOND-A. BRUN, ROGER BUVAT, RENÉ CANIVENC, GÉRARD CABANE, ROBERT CAPOT-REY, YVES CHAMBON, ERWIN CHARGAFF, ANDRÉ COLLET, JEAN-ÉMILE COURTOIS, ANTOINE CRAYA, ANDRÉ DANJON, ANDRÉ DEFRANOUX, JEAN DIEUDONNÉ, VINCENT DONNET, JULES DUBOURDIEU, EUGÈNE-LOUIS DUPUY, GEORGES FABIANI, JACQUES FARRAN, RENÉ FREYMANN, YVES GUYON, ANDRÉ HAHN, HENRI JACQUES-FÉLIX, JOSEPH LAISSUS, MAURICE LAMY, LE TAN VINH, ROGER LÉVY, JEAN MANDEL, PIERRE MANIGAULT, ANDRÉ MARCHAUD, LÉO MARION, JOSEPH MATTLER, ROBERT MICHEL, NGUYEN-VAN THOAI, PIERRE NICOLLE, MARCEL NOIX, MAURICE PARDÉ, LOUIS PARROT, FRANÇOIS PERMINGEAT, IVAN PEYCHÈS, PIERRE PIGANIOL, BERNARD PULLMAN, CLAUDE ROBERT, HENRI ROTSCHI, JEAN THÉODORIDÈS, HERBERT TUCHMANN-DUPLESSIS, HENRI V. VALLOIS, RICHARD VIBERT, LOUIS VILLECOURT, JEAN VIRET adressent des remerciements pour les distinctions accordées à leurs travaux.

MM. JEAN BOULAINE, YVES COPPENS, HENRI CORBIÈRE, FRANÇOIS FERNEX, MARIAN JUTISZ, BERNARD LEGRAND, PIERRE MIANES, le Président de la SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT POUR L'INDUSTRIE NATIONALE adressent des remerciements pour les subventions, bourses ou allocations qui leur ont été accordées pour leurs recherches, leurs bibliothèques ou leurs publications.

L'Académie est informée du IVe CONGRÈS NATIONAL DE L'ASSOCIATION FRANÇAISE DE CALCUL ET DE TRAITEMENT DE L'INFORMATION, qui aura lieu à Versailles, du 21 au 24 avril 1964.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

par M. **MAURICE ROY**, un volume émanant de l'International Union of Theoretical and Applied Mechanics, consacré au *Symposium Celerina*, qui a eu lieu du 20 au 23 août 1962, auquel il a participé et intitulé : *Gyrodynamics*;

par M. **PAUL PASCAL**, le 25e volume paru de son *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Tome II, 2e fascicule, qui s'exprime en ces termes : « En 749 pages; cet Ouvrage décrit les propriétés du potassium et de ses combinaisons ainsi que les composés organo-métalliques dérivés des métaux alcalins. 4 600 références bibliographiques confirment ou complètent le texte, dont 90 % sont dûs aux Professeurs A. CHRÉTIEN et J. LANG et le reste au présentateur ».

par M. **JEAN ORCEL**, un volume intitulé : *Minéralogie des Argiles*, de Mlle SIMONNE CAILLÈRE et M. STÉPHANE HÉNIN, dont il a écrit la *Préface*.

par Sir **GAVIN DE BEER**, un livre intitulé : *Sir Hans Sloane and the British Museum*, et une Note sur *Voltaire, F. R. S.*, extraite des « *Notes and Records of the Royal Society of London* ».

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Hommage à Henri Moureu.* Remise de l'épée d'académicien à M. Henri Moureu, membre de l'Académie des Sciences dans les salons du Rectorat de l'Académie de Paris.

2° RAYMOND FURON : 1° *Le problème de l'eau dans le monde;* 2° *La paléogéographie. Essai sur l'évolution des Continents et des Océans.*

3° Accademia Nazionale dei XL. *Le Ghiandole del Guscio dell' artemia Salina Leach.* (*Ricerche morfologiche i citochimiche*), par CATERINA ABBATE.

4° Ministère de la Coopération. *France, Afrique, Madagascar : Un bilan culturel.*

5° Slovenska Akademie vied : *Vedecké Kniznice Slovenskej Akadémie Vied*, par JOZEF BOLDIS.

6° Académie des sciences de Lithuanie. Centriné Biblioteka : *Rankrasciu Rinkiniai* (*Collection de manuscrits*).

7° Université de Moscou. Naoutchno-metoditcheskii kabinet : *Opredelitel' drevesiny golosemennykh po mikroskopitcheskim priznakam* (*Définition de la lignine des gymnospermes d'après les marques microscopiques*), par P. GREGOUCH.

8° Polska Akademia Nauk. *Polish Research Guide* 1964.

NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur JACQUES HADAMARD, *membre de la Section de Géométrie,* par M. **MAURICE FRÉCHET**,

MES CHERS CONFRÈRES,

En perdant son doyen, **JACQUES HADAMARD**, l'Académie a perdu un de nos plus grands savants de tous les temps, un savant de renommée mondiale, comme l'a montré sa nomination comme président d'honneur du dernier Congrès international des Mathématiques tenu à Washington. Contrairement à la tradition, c'est parce que j'ai été le premier des élèves et des disciples d'Hadamard, que sa famille a exprimé le vœu que je sois chargé d'évoquer sa mémoire, tant à ses funérailles, que devant l'Académie. C'était là me faire un grand honneur, une occasion de lui témoigner à la fois mon admiration et ma reconnaissance, mais en même temps un honneur périlleux. Je m'y essaierai, néanmoins, de mon mieux.

Lors de mon allocution au cimetière du Père Lachaise, j'avais brossé un tableau de la vie, du caractère, de l'action pédagogique, universitaire et sociale d'Hadamard. Mes auditeurs d'aujourd'hui comprendront que de nombreux passages de cette allocution devaient nécessairement se retrouver dans cette Notice.

MES CHERS CONFRÈRES,

Vous avez entendu ou lu, enchâssé dans une suite de Notes biographiques diverses, l'éloquent, le magnifique éloge que votre Président a consacré à Jacques Hadamard.

Il me suffira ici de développer cet exposé.

Traçons d'abord un court aperçu de sa vie.

Jacques Hadamard est né le 8 décembre 1865 à Versailles; son père était professeur de latin au Lycée Louis le Grand. Il a épousé en 1892 Mlle Louise Anna Trenel, femme intelligente et de grand cœur, qui l'a soutenu et aidé efficacement dans toute sa carrière. Elle l'a précédé dans la tombe et sa mort a été pour son mari une grande perte dont il ne s'est jamais relevé.

Ils ont eu cinq enfants : trois garçons : Pierre, Étienne, Mathieu et deux filles, Cécile et Jacqueline. Très tôt, Hadamard a été éprouvé dans sa famille : les deux aînés, qui donnaient les plus belles espérances, devenus officiers dans la première guerre y ont été tués; le troisième fils est mort pour la France dans la dernière guerre.

Cependant, la seconde fille, Mlle Jacqueline, a pu rester auprès de son père jusqu'à son dernier jour et écarter la solitude qui le menaçait. Elle a été secondée par sa sœur Cécile et sa belle-sœur Simone Hadamard.

Enfin, je ne puis ignorer quel secours intelligent, efficace et dévoué, Hadamard a trouvé ces dernières années auprès d'une infirmière de grand mérite, Mme Hameau.

Mais revenons à l'homme lui-même. Dans son enfance, sans montrer de prédilection pour les mathématiques, il comptait suivre l'exemple de son père et se consacrer aux langues anciennes. C'est ainsi qu'au Concours général entre tous les lycées de France, il était lauréat dans les compositions de Latin et de Grec. C'est seulement plus tard, vers les classes de baccalauréat, qu'il se sentit attiré vers les Mathématiques, suivant ainsi par ce changement d'objectif, l'exemple d'Émile Picard et de quelques autres grands mathématiciens. Il s'engageait si bien dans cette direction qu'il fut reçu, peu après, à l'École Normale Supérieure, dans la Section des Sciences.

Mais il aurait, aussi bien, pu entrer à l'École Polytechnique, où reçu 1er comme à l'École Normale, il avait obtenu le record, jusqu'à lui, du total des points du concours d'entrée. C'était encore là une manifestation de l'universalité de ses aptitudes. Donnons-en quelques autres exemples plus frappants encore.

Aimant la musique, il avait organisé un orchestre d'amateurs; plus tard, il fit partie d'un quatuor où figurait aussi notre confrère Henri Villat.

Il s'intéressait aussi à la Botanique; même des botanistes venaient le consulter sur les Fougères et les Champignons.

Tout dernièrement, un éminent chimiste me confiait comme il avait été stupéfait des connaissances d'Hadamard en Chimie.

Il avait d'ailleurs une mémoire prodigieuse. Au moment où il rédigeait son cours d'Analyse, son éditeur m'a raconté qu'Hadamard, sortant de sa librairie, où il avait corrigé ses épreuves, était revenu en lui disant : « Je viens de m'apercevoir, dans la rue, que j'avais oublié de corriger une erreur à la troisième ligne de la page 169 ».

Quelle devait être sa carrière, avec de tels dons ?

Après avoir été reçu agrégé de mathématiques, il avait été nommé professeur au Lycée Buffon à Paris (1890-1893), ce qui lui avait donné l'occasion d'écrire pour l'enseignement secondaire, des *Leçons de Géométrie élémentaire* d'une grande originalité. Après sa soutenance de thèse, il était nommé d'abord à l'Université de Bordeaux (1894-1897), puis à la Sorbonne où, entré comme maître de conférence, il devenait Professeur adjoint (1897-1912).

Enfin, il assurait, en 1909, la suppléance de Maurice Lévy, puis, en 1912, il était élu professeur titulaire au Collège de France où il enseigne jusqu'à sa retraite en 1935.

L'œuvre scientifique d'Hadamard est immense et d'une importance exceptionnelle. Après la mort d'Henri Poincaré, d'Hilbert, et d'Émile Borel, il est devenu, non seulement le plus grand mathématicien français vivant, mais même le plus grand mathématicien vivant du monde entier.

Dans le même ordre logique et à peu près chronologique, nous allons passer en revue ses travaux.

La thèse d'Hadamard a paru en 1892. Elle portait sur les fonctions analytiques. Cette recherche d'Analyse mathématique lui donne l'occasion de toucher à la théorie des nombres. Elle lui permet d'obtenir la démonstration d'un théorème sur la distribution des nombres premiers, énoncé autrefois sans démonstration par Riemann.

C'est ce résultat, dans ce qu'on peut appeler avec Vessiot l'arithmétique transcendante, qui a fait connaître de bonne heure, chez les mathématiciens de tous les pays, le nom d'Hadamard, alors âgé seulement de 27 ans.

D'ailleurs, y contribuaient aussi ses travaux sur les fonctions analytiques. Dans sa thèse, Hadamard s'était proposé de partir de l'étude des coefficients d'une série entière pour élucider les questions d'existence et éventuellement les propriétés de la convergence de cette série, des singularités de la fonction qu'elle représente, et du prolongement analytique de cette fonction. Et il y avait brillamment réussi par des méthodes à la fois simples et élégantes, lui fournissant plusieurs résultats très frappants.

Comme suite naturelle de sa thèse, Hadamard répondait en 1892 à une question posée en 1891 par l'Académie des Sciences. Et celle-ci le conduisait à étudier les fonctions entières [c'est-à-dire les fonctions analytiques $f(z)$ définies pour toutes les valeurs de la variable z]. Hadamard étudiait ce qu'on appelle le « genre » de ces fonctions et il donnait, entre autres, une loi de croissance des modules des racines de la fonction à l'aide des coefficients de son développement en série entière.

Mais déjà son esprit inventif et curieux de nouveautés le faisait passer à d'autres sujets de recherches. Dans le champ des mathématiques pures, il étudie encore le calcul des variations.

Il en fait le sujet d'un cours au Collège de France et me fait l'honneur de me confier la rédaction du livre où ce cours est exposé. A la fin de ce cours, il fait connaître en France une généralisation des fonctions d'une variable numérique due à son illustre ami italien Vito Volterra. Celui-ci étudie ce qu'il appelle « les fonctions de lignes », c'est-à-dire les fonctions numériques dont la variable est une courbe. Hadamard passe à une notion analogue, qu'il appelle fonctionnelle où la variable est une fonction numérique et qu'il faut bien distinguer des classiques fonctions de fonctions.

Il ne se contente pas d'exposer et de commenter les résultats de Volterra sur ce sujet.

Dans un article prophétique, il propose aux mathématiciens l'étude plus générale des fonctions numériques d'une variable de nature quelconque et fait observer qu'il faudrait la fonder sur une géométrie nouvelle. C'est cette dernière remarque qui m'a incité à essayer de fonder, en effet, une telle géométrie et qui m'a conduit à créer la théorie des espaces abstraits.

Dans la suite ses recherches en Mathématiques pures et Mathématiques appliquées apparaissent intimement liées.

Elles ont aussi parfois une interprétation géométrique intéressante.

Par exemple, Hadamard prouve un résultat inattendu, où l'on voit surgir la discontinuité dans un domaine voué en apparence au continu. Il montre que : sur les surfaces à courbures opposées et à connexion multiple, les tangentes aux lignes géodésiques (c'est-à-dire aux lignes de plus court chemin) de ces surfaces forment un ensemble « parfait discontinu ». C'était, remarque Émile Picard, le second exemple d'un tel ensemble, le premier ayant été rencontré par Henri Poincaré dans la formation de certains groupes fuchsiens.

Hadamard avait étudié les courbes définies par des classes étendues d'équations différentielles. Ces dernières sont à la base de la Mécanique et c'est en faisant intervenir ses résultats qu'il a pu approfondir les questions de stabilité et d'instabilité.

Après ses recherches sur la Mécanique des solides, il passe à la Mécanique des fluides, appelée aussi Hydrodynamique, en fait l'objet de ses premiers cours au Collège de France et les publie sous le titre : *Leçons sur la propagation des ondes et sur les équations de l'Hydrodynamique.*

Hugoniot avait étudié les ondes planes. Hadamard étudie plus généralement la cinématique des milieux continus et l'applique au mouvement des ondes. Dans ce mouvement peuvent se produire des discontinuités dont il fait une étude générale, forme les conditions de compatibilité et en donne une interprétation géométrique. Les rayons donnent un exemple pour le son et la lumière, de la conception générale due à Hadamard des lignes, qu'il appelle « bicaractéristiques » relatives à des équations aux dérivées partielles.

Notre confrère s'est aussi attaché à l'étude du principe de Huyghens entendu au sens de Kirchhoff.

Tout en se consacrant principalement, dans ses dernières années de recherches, aux Mathématiques appliquées, il ne néglige pas pour autant les Mathématiques pures. Citons, par exemple, sa définition de la partie finie d'une intégrale infinie. Puis sa définition (opératoire) de la différentielle d'une fonction de plusieurs variables.

Citons encore la contribution d'Hadamard à la théorie des fonctions « quasi-analytiques », déduites par Borel de la notion de fonction monogène, définie par Cauchy et par Borel lui-même. Il montre qu'on peut parvenir à la même notion de fonction quasi-analytique à partir de l'étude des solutions des équations aux dérivées partielles.

Au Collège de France, pendant plusieurs années, Hadamard s'était conformé à la tradition en faisant des cours que nous avons mentionnés plus haut. Mais une conception toute différente de son propre rôle le hantait et dès 1913, il avait fait analyser quelques Mémoires par ses auditeurs. C'était une première approche vers l'institution d'un « séminaire », institution déjà répandue dans plusieurs pays étrangers. Mais notre confrère allait donner au nom de Séminaire, un sens personnel tout nouveau, qui allait rendre son séminaire partout célèbre. Mais la guerre vint et arrêta ce premier essai. La guerre finie, Hadamard revient à son idée. A l'étranger, les séminaires étaient généralement spécialisés. Grâce à son érudition et à son aptitude à dominer tous les domaines, Hadamard étend à toutes les parties des mathématiques l'activité de son séminaire.

Il débute en exposant lui-même l'œuvre de Henri Poincaré (pour laquelle il a une grande admiration), œuvre qui s'étale, elle aussi, sur toutes les branches des mathématiques pures et appliquées.

Puis il fait participer ses auditeurs à des analyses de Mémoires. Il lui faut choisir ceux-ci, choisir aussi les chercheurs capables de les exposer. Le succès appelle le succès ! A mesure que son séminaire est connu, ce ne sont plus des étudiants qui y assistent, mais des chercheurs, et même des savants venus de tous les coins du monde.

En dehors de ses écrits proprement scientifiques, Hadamard s'est intéressé à la philosophie des sciences, et aussi beaucoup à l'Enseignement, à la Pédagogie : il a lutté, avec son ardeur habituelle, pour faire triompher ses idées soit au sein de Commissions et de Comités, soit par de nombreux articles dans les périodiques les plus divers.

Tout au long de sa carrière, ce fut un grand voyageur. Il a donné des conférences un peu partout; il a aussi fait plusieurs fois des cours en terre étrangère, à Yale, à Rio de Janeiro, en particulier. Il est même resté quatre mois comme professeur à l'Academia Sinica et à l'Université Tsing-Hoa de Pékin. C'est la rédaction du cours fait à cette Université qui constitue le manuscrit de son dernier livre. Malheureusement ce manuscrit, envoyé à Pékin, semble s'y être perdu.

Sa renommée s'étendait. Après avoir reçu des prix importants de l'Académie des Sciences, il était élu Membre de cette Compagnie à l'âge de 47 ans. Plusieurs d'entre nous se souviennent qu'au cinquantenaire de cette élection, il avait reçu, tout souriant, il y a quelques mois à peine,

la médaille d'or qu'avait été lui apporter à cette occasion une délégation de l'Académie.

Il a été aussi nommé membre de plusieurs Académies étrangères parmi lesquelles je me contenterai de citer l'Académie des Lincei, celle de l'U. R. S. S., la National Academy of Science de Washington, la Royal Society de Londres.

Plus souvent encore, il a été nommé Docteur *honoris causa* de si nombreuses Universités qu'il est impossible de les énumérer ici.

Enfin, l'Académie des Lincei, disposant assez récemment, du montant élevé d'un prix Feltrinelli, en faisait de lui le premier bénéficiaire.

Le gouvernement français, après l'avoir fait successivement gravir les divers échelons de la Légion d'honneur, lui a attribué la plus haute distinction en le nommant grand croix de la Légion d'honneur.

Nous avons rappelé les différents aspects de sa vie scientifique et universitaire. Mais à côté du savant, il y avait l'homme. Il aimait l'humour et m'avait lu un malicieux petit poème de sa façon sur une candidature à l'Académie. Mais ce qui le caractérisait surtout, c'est son caractère généreux.

C'est ainsi qu'il est entré dans le Conseil de la Ligue des Droits de l'Homme, où, comme le rappelait à ses funérailles, M. Daniel Mayer, Président de cette Ligue, il a opiniâtrement signalé et flétri tous les manquements aux droits de l'homme parvenus à sa connaissance. Et il n'a consenti à s'en retirer que lorsqu'il a eu l'assurance que sa fille, Mlle Jacqueline Hadamard, prendrait sa place non seulement nominalement, mais avec la même ardeur.

Je viens de rappeler qu'Hadamard s'enthousiasmait pour toutes les grandes causes. Mais il savait aussi s'intéresser aux individus et les aider sans espoir de récompense.

D'ailleurs, si j'ai été, sans doute, son premier disciple, je suis loin d'avoir été le seul à profiter de son aide et de ses précieux conseils, qu'il a prodigués toute sa vie sans ménager ni son temps ni sa peine.

Mes relations avec Hadamard n'étaient pas seulement limitées à sa personne. J'ai toujours reçu de Mme Hadamard l'accueil le plus bienveillant et le plus aimable. Et je ne voudrais pas terminer cette Notice sans rappeler la part qu'elle a eu dans les succès de son mari, l'aidant de toute manière dans la partie matérielle associée à toute œuvre scientifique, cherchant à réduire ou à éliminer les fatigues de ses voyages, où elle n'a pas hésité à l'accompagner fréquemment, en Chine comme en Amérique.

Sachons donc unir le nom de Mme Hadamard et ceux de ses enfants, au souvenir admiratif et affectueux que nous conserverons de Jacques Hadamard.

....

Notice nécrologique sur Bernhard Peyer,
Correspondant pour la Section de Géologie,
par M. **Jean Piveteau.**

La mort de **Bernhard Peyer**, Correspondant pour la Section de Géologie, survenue le 23 février 1963, prive la Paléontologie d'un de ses plus éminents représentants, d'un de ces hommes également aptes aux observations fines et rigoureuses et au maniement des idées générales.

Il était né à Schaffouse (Suisse) le 25 juillet 1885. Après avoir étudié aux Universités de Tübingen et de Munich, il vint soutenir sa thèse de Doctorat, en 1911, devant l'Université de Zurich, où allait se dérouler toute sa carrière de professeur.

Il avait trouvé dans son milieu familial un attachement profond pour notre pays et il se plaisait à rappeler que son grand-père Amsler était Chevalier de la Légion d'honneur. Au cours de la dernière guerre, il apporta un réconfort moral à ceux de nos soldats qui avaient trouvé un refuge en Suisse, et nous avons pu savoir, par un de nos collègues de la Faculté des Sciences, avec quelle délicatesse et richesse de cœur il sut adoucir pour beaucoup cette cruelle épreuve.

Bernhard Peyer avait reçu la véritable formation du paléontologiste s'occupant des animaux vertébrés : il fut tout d'abord embryologiste et anatomiste.

Ses premières recherches ont trait au développement du crâne des Ophidiens, et en particulier de la vipère aspic, dont il élucida les dispositions singulières de l'architecture céphalique. Puis il précisa nombre de points de la structure des nageoires des Poissons et donna une étude histologique de la dentition du Ceratodus, ce curieux poisson, à double respiration, pulmonaire et branchiale, qui a trouvé un asile dans les lacs et rivières d'Australie.

Tous ces travaux dénotaient un sens aigu des problèmes d'Anatomie comparée. Mais c'est dans le domaine de la Paléontologie des Vertébrés que les recherches de Bernhard Peyer allaient jeter leur plus vif éclat.

Il apporte une intéressante contribution à l'histoire paléontologique de plusieurs groupes de Poissons; il a résolu l'énigme posée par certains organismes des temps tertiaires en établissant qu'il s'agissait de représentants des Tuniciers, et il faisait ainsi entrer dans le champ de la paléontologie tout un monde nouveau.

Mais ce sont les Reptiles, si variés, si divers, de l'ère secondaire, qui constituèrent son domaine de prédilection.

Dans l'ensemble des Vertébrés rangés sous ce nom, deux séries, dont le point de divergence nous échappe encore, doivent être distinguées. L'une qui va se prolonger par la lignée des Mammifères; l'autre, qui, dès la

période triasique, constituera un monde nouveau extraordinairement varié et puissant. Ses représentants vont s'épanouir dans tous les milieux : certains vivront dans la mer, d'autres habiteront la terre ferme; il en est qui auront la faculté de s'élever dans les airs. Et l'ensemble réalisera les formes de vie les plus étranges, les plus extraordinaires que la Paléontologie nous ait fait connaître.

C'est l'histoire de la pénétration des Reptiles dans les eaux qui sera plus particulièrement étudiée par Bernhard Peyer.

Il entreprenait, vers 1924, dans les terrains d'âge triasique du Monte San Giorgo, sur les rives du lac Lugano, des fouilles méthodiquement poursuivies (en collaboration avec son élève, maintenant son successeur, le Professeur Kuhn-Schnyder) pendant une trentaine d'années, et aboutissant à de sensationnels résultats. Des spécimens d'une exceptionnelle conservation et du plus haut intérêt furent mis au jour. D'innombrables squelettes, habilement préparés, avec le souci de mettre en valeur les moindres détails anatomiques forment, au Musée de la Faculté des Sciences de Zurich, le plus bel ensemble qui soit pour l'étude des anciens Reptiles marins. Bernhard Peyer sut en outre utiliser des techniques particulièrement adaptées à l'examen de ces fossiles : radiographies, section sériées, etc. Et les Mémoires qu'il a publiés, soit seul, soit avec M. Kuhn-Schnyder, constituent des modèles de claire exposition et de déductions ingénieuses.

Ainsi fut rétablie, avec tout le détail et la précision désirables, la structure des formes ancestrales des Ichthyosaures, ces singuliers Reptiles des mers jurassiques et crétacées.

On connaissait depuis longtemps dans les terrains triasiques d'Europe, des êtres qu'on pouvait considérer comme les ascendants de ces autres habitants des mers mésozoïques que furent les Plésiosauriens. Mais ce sont les recherches de Bernhard Peyer sur les fossiles du Monte San Giorgio qui nous ont fait vraiment comprendre comment un animal qui ne s'écartait guère des rivages avait pu donner naissance à une forme de haute mer. Il décrivit quelques genres nouveaux et reconstitua leur mode de vie. Pour certains genres, il avait pu recueillir de nombreux spécimens à des stades différents de croissance ce qui lui permit de réaliser une véritable paléo-embryologie.

Les travaux de Bernhard Peyer ont considérablement étendu nos connaissances sur ces étranges Reptiles de l'époque triasique qui constituent l'ordre des Placodontes. Au siècle dernier, le naturaliste Louis Agassiz, qui n'en connaissait que la dentition, crut qu'il s'agissait de poissons. L'anatomiste anglais Owen, en possession de documents plus complets, les rangea parmi les Reptiles, mais bien des incertitudes demeuraient sur leur position systématique. L'un des premiers, Peyer en fit connaître un squelette à peu près entier provenant du Trias du Tessin; il semble main-

tenant qu'on puisse les ranger non loin des Chéloniens. Leur mode de vie fut reconstitué et nombre d'arguments anatomiques suggèrent que les Placodontes devaient nager plus ou moins à la manière des Tortues marines et fluviatiles. Comme celles-ci, ils devaient gagner le rivage pour la ponte des œufs, leurs membres permettant, non sans difficultés, les déplacements sur la terre ferme. La spécialisation de leur dentition indique qu'ils se nourrissaient d'invertébrés pourvus de coquilles.

Un des résultats les plus spectaculaires des recherches de Bernhard Peyer a trait à la connaissance de la structure d'un reptile nommé Tanystropheus. Ses longues vertèbres cervicales étaient attribuées à un Ptérodactyle, c'est-à-dire à un Reptile volant, et le reste du corps à un Dinosaurien, c'est-à-dire à un Reptile terrestre. Se fondant sur certains corrélations, Peyer avait pensé qu'il devait s'agir d'une seule et même forme à vrai dire très aberrante. Cette induction fut confirmée par la découverte d'un squelette à peu près complet dans le gisement du Monte San Giorgio. Tanystropheus apparaît comme l'être le plus extraordinaire qu'ait révélé la paléontologie.

Dans ces dernières années, Bernhard Peyer étudia de curieuses dents appartenant à un groupe dont on ne peut dire s'il a définitivement franchi le stade structural reptilien pour atteindre au stade mammalien.

Sa vaste culture devait le conduire vers l'histoire des Sciences. Une étude sur Gœthe et la théorie vertébrale du crâne est riche en aperçus originaux et rapprochements ingénieux. Nous signalerons également un intéressant travail sur l'anatomiste Stenon et un curieux article sur Martial et la médecine.

Brillant professeur, les conférences qu'il a données en Sorbonne ont laissé dans l'esprit de ses auditeurs un souvenir inoubliable.

Bernhard Peyer apportait dans ses relations personnelles une aménité et une vivacité d'esprit qui faisaient le charme de sa compagnie. Au nom de l'Académie des Sciences, nous exprimons à Mme Bernhard Peyer et à ses enfants l'expression de notre douloureuse sympathie.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES

M. André Léauté rend compte du Congrès et de l'Exposition de la mesure, du contrôle et de l'automatisation (MESUCORA), qui ont eu lieu à Paris, et s'exprime en ces termes :

Pour la deuxième fois dans l'Europe de l'Ouest, le Congrès et l'Exposition de la mesure, du contrôle et de l'automatisation ont eu lieu à Paris. Je me crois tenu d'en rendre compte à l'Académie en raison de la part qu'y ont prise bon nombre de ses membres par leur présence dans les comités ou en présidant en personne des séances du Congrès.

Aux termes d'un accord laborieusement négocié avec les organismes compétents — anglais et occidental allemand —, il est à présent convenu que des manifestations internationales de même nature ont lieu chacune en son année, en Allemagne Fédérale, en Grande-Bretagne et en France, la française étant maintenant connue dans le monde entier sous l'abréviation MESUCORA; celle-ci désigne par leurs initiales en notre langue les techniques que visent le congrès et l'exposition.

Puisqu'il s'agit ici d'un accord de bénévole et effective coopération, tout chauvinisme serait hors de saison. Il nous est toutefois permis de constater que la France, totalement absente en cette matière il y a peu d'années, vient d'être le théâtre d'une manifestation qui, pour l'heure, tient la tête. Nous sommes, semble-t-il, en droit de trouver un encouragement national à ce qu'une manifestation aussi fermée au grand public ait attiré 95 652 visiteurs, presque exclusivement recrutés chez les savants, les techniciens et les industriels. Beaucoup sont venus de l'étranger, certains même de pays aussi lointains que la Chine. Détail significatif : aucune des manifestations spécialisées qui se sont déroulées sous les voûtes du Centre National des Industries et des Techniques (C. N. I. T.), depuis qu'il existe, n'a provoqué la vente d'un aussi grand nombre de brochures répertoriant les appareils présentés. Si je m'attarde devant l'Académie à des détails statistiques de cette sorte, si je souligne que 510 firmes françaises et 855 étrangères présentaient des appareils et qu'il a fallu le C. N. I. T. entier pour contenir leurs 21 000 m^2 de stands, c'est que ces indications numériques, pour sèches qu'elles soient, témoignent mieux que toute autre de l'importance que prend l'automatisation. A étudier de près les milliers de créations nouvelles que rassemblait MESUCORA, beaucoup d'hommes de haute technicité découvraient une consommation de capital intellectuel et aussi d'argent qui dépassait l'idée qu'ils s'en étaient faite. Ils constataient que, dans les pays évolués, l'automatisation ne concerne plus seulement les industries et les services publics, mais encore la recherche dans ses branches les plus avancées et que l'automatisation des calculs n'en est plus qu'un complément de celle des mesures et des régulations expérimentales.

COMMISSIONS.

Par la majorité des suffrages, MM. **Henri Villat**, **René Garnier**, **André Couder**, pour la Division des sciences mathématiques et physiques; **Georges Champetier**, **Robert Debré**, **Albert Policard**, pour la Division des sciences chimiques et naturelles, sont élus membres de la Commission, qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de savants susceptibles d'être élus Associés étrangers pour chacune des places vacantes par la mort de MM. *Niels Bohr* et *David Keilin*.

DÉPLACEMENT DE SÉANCE.

M. LE PRÉSIDENT signale que la séance qui devait être tenue le 30 décembre n'aura pas lieu conformément à une décision de l'Académie de ne plus se réunir entre la fête de Noël et le premier jour de l'An.

La prochaine séance aura lieu le lundi 6 janvier 1964.

A 16 h 10 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur le rapport de M. **RAYMOND TURPIN**, au nom de la Section de Médecine et Chirurgie, l'Académie donne à l'unanimité un avis favorable à la nomination de M. *Jérôme Lejeune*, à la Chaire de Génétique fondamentale nouvellement créée à la Faculté de Médecine de Paris.

La séance est levée à 16 h 55 m.

L. B.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MAGNÉTISME. — *Sur certaines parois à divergence de l'aimantation non nulle.* Note (*) de M. **Louis Néel**.

Calcul de l'épaisseur de la paroi séparant dans une substance ferromagnétique uniaxe deux domaines élémentaires aimantés antiparallèlement, normalement à la paroi.

En général, à l'intérieur des parois de séparation entre les domaines élémentaires de Weiss, l'aimantation spontanée $\vec{M}$ s'oriente pour des raisons énergétiques de manière à satisfaire à la condition $\operatorname{div}\vec{M} = 0$. Cependant il peut exister des conditions telles que deux domaines élémentaires aimantés antiparallèlement l'un à l'autre selon une direction de facile aimantation soient séparés par une paroi perpendiculaire à cette direction : la charge magnétique portée par l'unité de surface de paroi est alors toujours égale à 2M. Il est intéressant de déterminer la structure d'une telle paroi.

Soit ainsi une substance magnétiquement uniaxe de densité d'énergie magnétocristalline égale à $K\sin^2\theta$, où K est une constante essentiellement positive et θ l'angle de l'aimantation spontanée avec l'axe de facile aimantation que nous choisissons comme axe des x dans un système de coordonnées rectangulaires; nous y découpons une lame mince, parallèle au plan xOy et d'épaisseur $2a$. La lame est assez grande pour pouvoir être considérée comme infinie suivant toutes les directions du plan xOy. Au moyen d'un dispositif convenable, créons deux domaines élémentaires, l'un du côté des x positifs aimanté dans le sens positif de Ox, l'autre du côté des x négatifs aimanté en sens inverse.

Entre ces deux domaines prend naissance une paroi de séparation, centrée par exemple autour de l'intersection du plan yOz avec la lame. Admettons qu'à l'intérieur de cette paroi l'aimantation tourne dans le plan de la lame, parallèlement à xOy et désignons par θ l'angle de $\vec{M}$ avec Ox. Quand x varie de $-\infty$ à $+\infty$, θ varie de π à 0 et par hypothèse ne dépend que de x.

Cas où K *est plus grand que* $2\pi M^2$. — En un point d'abscisse x l'aimantation M est soumise à un couple de rappel magnétocristallin égal à $-2K\sin\theta\cos\theta$ et à un couple magnétostatique qui se réduit à $-H_x M\sin\theta$, où H_x est la composante du champ magnétique suivant Ox, puisque

l'épaisseur de paroi étant supposé petite par rapport à a le potentiel magnétique V est indépendant de y et de z. La densité ρ des charges magnétiques s'écrit

$$\rho = -\operatorname{div} \vec{M} = M \sin\theta \frac{d\theta}{dx} = 0,$$

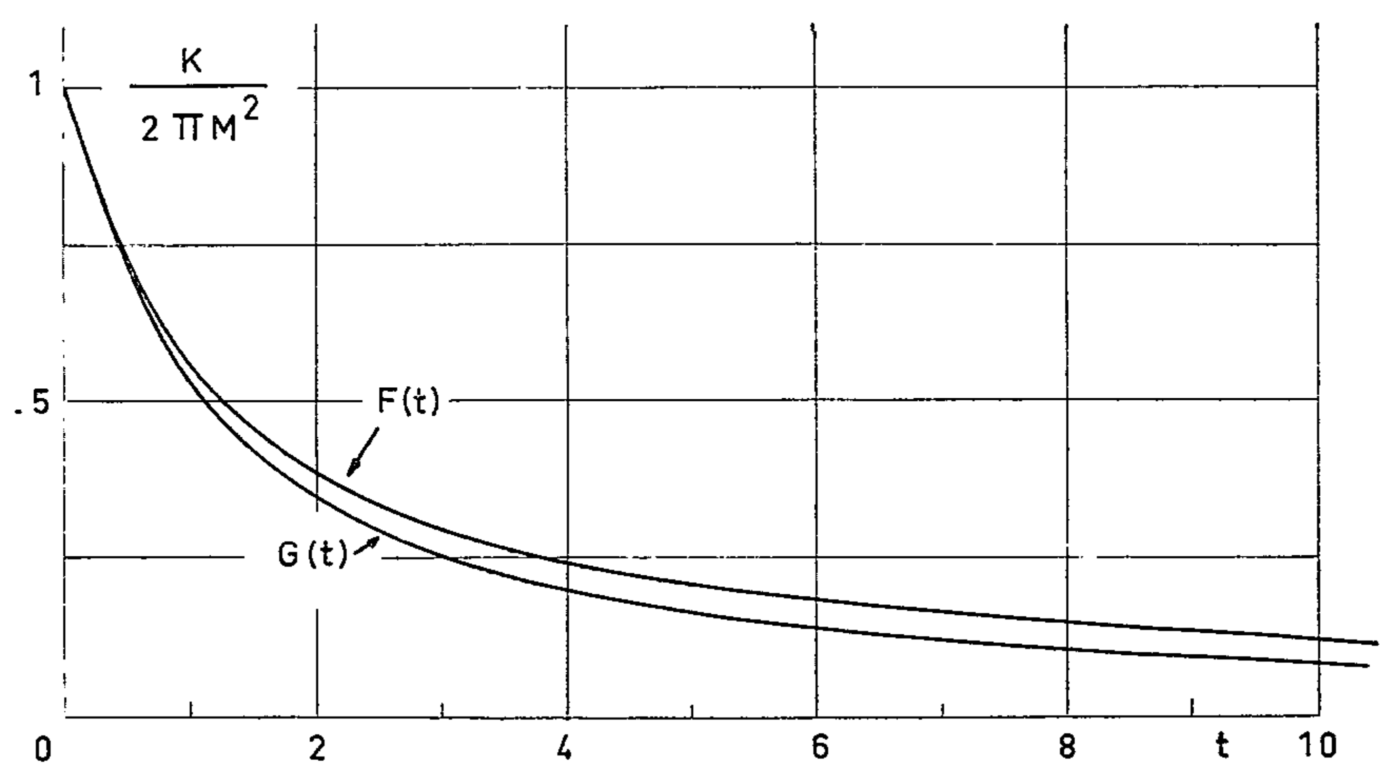
de sorte que l'équation de Poisson $\Delta V + 4\pi\rho = 0$ se réduit ici à

$$\frac{dH_x}{dx} - 4\pi M \sin\theta \frac{d\theta}{dx} = 0, \tag{1}$$

avec la solution évidente

$$H_x = -4\pi M \cos\theta, \tag{2}$$

la constante d'intégration devant être nulle par raison de symétrie. Le couple de rappel total est donc égal à $-2(K - 2\pi M^2)\cos\theta\sin\theta$.



Rapport t de l'épaisseur de la paroi à l'épaisseur de la lame en fonction de $K/(2\pi M^2)$ pour différents modes de calcul.

Ainsi, lorsque $K - 2\pi M^2$ est positif, la variation de θ avec x, c'est-à-dire l'épaisseur de paroi, peut se calculer par les méthodes classiques utilisées pour les parois habituelles dans lesquelles la divergence de l'aimantation est nulle : il suffit de remplacer dans les calculs K par $K - 2\pi M^2$.

La paroi ainsi créée possède tous les caractères d'une paroi classique : notamment son épaisseur est indépendante de l'épaisseur de la lame, de l'ordre de 1000 Å en général. Cependant lorsque $2\pi M^2$ augmente et tend vers K, l'épaisseur de paroi augmente indéfiniment. Dans ces conditions la théorie précédente ne s'applique plus puisque l'épaisseur de paroi n'est plus négligeable devant l'épaisseur $2a$ de la lame et que le potentiel V ne peut plus être considéré comme indépendant de z. Il en est *a fortiori* de même lorsque $2\pi M^2$ est plus grand que K.

Cas où K *est plus petit que* $2\pi M^2$. — Les calculs sont alors très difficiles et il faut recourir à des méthodes approchées. Supposons qu'une paroi

d'épaisseur $2b$ centrée autour du plan yOz ait pris naissance entre les deux domaines et admettons à titre d'approximation que la densité ρ des charges magnétiques soit nulle à l'extérieur de la paroi et constante à l'intérieur. Cela impose que $\cos\theta$ soit indépendant de z et égal à -1 pour $x < -b$, à x/b dans l'intervalle $-b < x < b$, à $+1$ pour $x > b$.

Cette répartition de charges donne naissance sur l'axe Ox à un champ H_x parallèle à Ox. Nous supposons alors aussi que le champ agissant en un point d'abscisse x et d'altitude z quelconque comprise entre $-a$ et $+a$ est égal à H_x. Le champ dH créé par une tranche d'épaisseur dx et de hauteur $2a$, à une distance x de la tranche s'écrit

$$dH = 4\rho \operatorname{arctg}\frac{a}{x}\,dx. \tag{3}$$

Le champ H agissant à l'intérieur de la paroi s'obtient en intégrant l'expression (3) de $b-x$ à $b+x$, ce qui donne pour x positif :

$$H = \frac{4M}{t}\pi u - \frac{4M}{t}\left[z \operatorname{arctg} z - \frac{1}{2}\operatorname{Log}(1+z^2)\right]_{z=t-u}^{z=t+u}, \tag{4}$$

dans laquelle on a posé pour abréger $t = b/a$ et $u = x/a$.

Pour obtenir le champ à l'extérieur de la paroi, il suffit de remplacer $t-u$ par $u-t$ dans l'expression (4). Pour les valeurs négatives de x, on utilise la relation $H(-x) = -H(x)$.

Lorsque u est petit le développement en série de l'expression (4) donne

$$H = \frac{4M}{t}\left[u(\pi - 2\operatorname{arctg} t) + \frac{2u^3 t}{3(1+t^2)^2} + \ldots\right]. \tag{5}$$

Lorsque t est petit, u l'est aussi, et, dans toute l'épaisseur de la paroi, H varie linéairement avec x.

Le champ H passe en valeur absolue par une valeur maximale obtenue pour $x = +b$ ou $x = -b$ donnée par

$$H_b = 4\pi M\left[1 - \frac{2}{\pi}\operatorname{arctg} 2t + \frac{1}{2\pi t}\operatorname{Log}(1+4t^2)\right]. \tag{6}$$

Pour que la paroi telle que nous venons de la définir subsiste, il faut qu'en tout point l'aimantation spontanée soit en équilibre sous l'action du couple magnétocristallin $-2K\sin\theta\cos\theta$ et du couple magnétostatique $-MH\sin\theta$. Comme il s'agit d'épaisseurs de paroi relativement grandes, ce que nous vérifierons *a posteriori*, nous pouvons en effet négliger l'énergie d'échange.

En dehors de la paroi, $\sin\theta = 0$: les deux couples sont nuls et la condition d'équilibre satisfaite. A l'intérieur de la paroi, on doit par contre écrire

$$MH + 2K\cos\theta = 0. \tag{7}$$

Comme nous avions initialement supposé que $\cos\theta$ était une fonction linéaire de x, il faut pour satisfaire partout l'équation (7) que H soit aussi une fonction linéaire de x, ce qui est réalisé d'autant mieux que t est petit comme le montre l'équation (5). Il suffit alors d'écrire que la condition (7) est satisfaite pour $x = b$ pour qu'elle soit satisfaite partout. Nous obtenons ainsi :

$$\frac{K}{2\pi M^2} = 1 - \frac{2}{\pi}\operatorname{arctg} 2t + \frac{1}{2\pi t}\operatorname{Log}(1+4t^2) = F(t). \tag{8}$$

Cette relation détermine t, c'est-à-dire le rapport de l'épaisseur de la paroi à l'épaisseur de la lame, en fonction de $K/2\pi M^2$. La courbe F (t) tracée sur le graphique permet d'effectuer cette détermination. Le résultat est d'autant plus rigoureux que t est plus petit. Pour $K/2\pi M^2 = 0{,}5$, on trouve $t = 1{,}25$: l'épaisseur de paroi est alors de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la lame.

Remarquons qu'à l'intérieur de la paroi l'équilibre de l'aimantation spontanée est en apparence instable, tout au moins lorsqu'on ne tient compte que des forces magnétocristallines et magnétostatiques explicitées dans le calcul. En réalité, une tranche de paroi est stabilisée par rapport aux tranches voisines à la suite de l'apparition de champs de dispersion internes liés à la rotation de l'aimantation à l'intérieur de la tranche considérée; il faut considérer la paroi comme un tout.

A cet égard, il est préférable de traiter de tels problèmes du point de vue de l'énergie plutôt que du point de vue de l'équilibre de l'aimantation, ce qui permet au surplus d'apprécier éventuellement le rôle de l'énergie d'échange. Pour traiter ainsi la question, partons initialement de deux domaines aimantés antiparallèlement séparés par une paroi d'épaisseur nulle : le plan yOz. L'énergie magnétocristalline est nulle tandis que l'énergie magnétostatique est celle d'une bande plane indéfinie sans épaisseur, de largeur $2a$, portant une densité de charges magnétiques égale à $-2M$. Cette énergie dépend de la position des charges de signe opposé mais nous n'avons pas à nous en occuper car ce sont les variations d'énergie liées à la formation de la paroi réelle qui nous intéressent : il suffit que les charges de signe opposé soient assez éloignées pour ne créer qu'un champ petit à l'emplacement de la paroi.

L'étalement de la paroi sur une épaisseur $2b$ correspond à une répartition de la charge $-2M$ dans cette épaisseur $2b$ avec une densité en volume $\rho = -M/b$. Il s'agit donc d'abord de calculer la diminution correspondante d'énergie magnétostatique. Le calcul s'effectue simplement en supposant qu'à un stade donné la bande plane ne porte plus que la densité superficielle $\sigma = -2M(1-k)$ et que la charge restante $-2Mk$ est répartie uniformément avec la densité $\rho = -M/b$ sur une épaisseur $2bk$ centrée autour de la bande plane. Soit alors H (k, x) le champ magnétique créé par ces densités σ et ρ. Augmentons alors de $2b\,dk$ l'épaisseur de la

répartition volumique en y portant la charge $-2Mdk$ empruntée au plan. Le travail dT fourni au milieu extérieur au cours de cette opération s'écrit

$$dT = 2M\,dk \int_0^{bk} H(k, x)\,dx.$$

En intégrant ensuite dT de $k = 0$ à $k = 1$ nous obtenons la variation de l'énergie du système accompagnant le passage d'une pure répartition superficielle de densité $-2M$ à une répartition en volume de densité $-M/b$. On obtient ainsi :

$$(9)\qquad E_m = -8M^2 a\left[\frac{\pi t}{3} - \frac{5}{6} + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{24t^2}\right)\text{Log}(1+4t^2) - \left(\frac{2t}{3} - \frac{1}{2t}\right)\text{arctg}\,2t\right].$$

Calculons maintenant la variation E_c de l'énergie magnétocristalline accompagnant l'apparition de la paroi d'épaisseur $2b$. Elle est égale au produit de $2b$K par la valeur moyenne de $\sin^2\theta$ par rapport à x. Comme nous avons admis que $\cos\theta$ variait linéairement avec x, de -1 à $+1$ à l'intérieur de la paroi, cette valeur moyenne est égale à 2/3. On a donc

$$(10)\qquad E_c = \frac{4}{3}bK = \frac{4aK}{3}t.$$

L'énergie d'échange E_w se calcule par les méthodes classiques [1] :

$$(11)\qquad E_w = \frac{1}{12}Na_0^2M^2\int_{-b}^{+b}\left(\frac{d\theta}{dx}\right)^2 dx = \frac{\pi N a_0^2 M^2}{12b} = \frac{\pi N a_0^2 M^2}{12a}\,\frac{1}{t},$$

où N est le coefficient du champ moléculaire et a_0 la distance entre atomes proches voisins.

Pour obtenir l'épaisseur réduite réelle t de paroi, il suffit d'égaler à zéro la dérivée par rapport à t de l'énergie totale $E_m + E_c + E_w$. Si a est assez grand on peut négliger E_w et l'on trouve

$$(12)\qquad \frac{K}{2\pi M^2} = 1 + \frac{2}{\pi t} + \frac{1}{4\pi t^3}\text{Log}(1+4t^2) - \frac{1}{\pi}\left(2 + \frac{3}{2t^2}\right)\text{arctg}\,2t = G(t).$$

Nous avons tracé sur le graphique la fonction G (t) qui, si notre théorie était rigoureuse, devrait être identique à F (t) : ces deux fonctions sont seulement voisines, avec la même ordonnée et la même tangente pour $t = 0$. Cependant comme la méthode des énergies fait intervenir toutes les valeurs de l'aimantation à l'intérieur de la paroi et non pas seulement l'aimantation à la surface, les valeurs de G (t) sont probablement plus correctes que celles de F (t).

Lorsque t est grand, les valeurs asymptotiques de F (t) et de G (t) sont respectivement égales à $1/\pi t$ Log $2t$ et à $3/\pi t$, donc notablement différentes, la dernière étant préférable. Une théorie plus élaborée serait nécessaire mais nous n'essaierons pas de la développer : l'intérêt en serait assez

mince surtout à l'heure actuelle en l'absence de vérifications expérimentales possibles.

Nous nous contenterons de rapprocher ces résultats de ceux qu'a obtenus R. J. Spain [2]. Cet auteur a trouvé que dans une lame mince ayant les mêmes caractéristiques que celle qui a été étudiée ici, il existait une distribution périodique stable de l'aimantation spontanée correspondant à une variation linéaire de l'angle θ avec x donnée par la relation

$$(13)\qquad \theta = \pm\frac{\pi}{2} \pm \frac{x}{a}\,\mathrm{Log}\left(1 - \frac{K}{2\pi M^2}\right).$$

Nous pouvons aussi nous représenter cette distribution comme la juxtaposition d'une infinité de parois fictives à 180° dont l'épaisseur $2b$ est donnée par la relation

$$(14)\qquad \pi = \frac{2b}{a}\,\mathrm{Log}\left(1 - \frac{K}{2\pi M^2}\right),$$

ce qui pour les petites valeurs de $(K/2\pi M^2)$ se réduit à

$$\frac{K}{2\pi M^2} = \frac{\pi a}{2b} = \frac{\pi}{2t}.$$

L'épaisseur et la structure d'une paroi fictive sont certainement différentes de celles d'une paroi isolée puisqu'il existe des interactions magnétostatiques entre les parois fictives voisines. Remarquons que ces interactions deviennent de plus en plus faibles à mesure que t devient plus grand. Cependant même dans ce cas, à la surface d'une paroi fictive, c'est-à-dire pour $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$, le champ magnétique $2K/M$ nécessaire pour équilibrer le couple magnétocristallin est dû pour moitié à la paroi fictive considérée et pour l'autre moitié à la paroi fictive contiguë. Pour obtenir le même champ dans une paroi isolée il faut une paroi deux fois moins épaisse puisque pour les grandes valeurs de x/a, comme le montre l'équation (3), les champs magnétiques créés par deux éléments homologues de paroi sont inversement proportionnels aux distances. Nous en inférons donc que l'épaisseur t d'une paroi isolée doit obéir approximativement à la relation

$$(15)\qquad \frac{K}{2\pi M^2} = \frac{\pi}{4t} = H(t).$$

Nous constatons que $H(t)$ est effectivement voisin de $G(t)$: le rapport de ces deux quantités est constant et égal à $\pi^2/12$. Il est donc probable que nous obtenons ainsi une bonne approximation de la dimension des parois isolées épaisses.

Remarquons que les parois isolées que nous venons de décrire et d'étudier ne constituent pas la solution unique du problème de la région de transition entre deux domaines aimantés antiparallèlement situés dans une lame mince. En effet, à côté de la paroi isolée simple que nous avons

décrite à l'intérieur de laquelle l'aimantation tourne d'un angle π, on peut imaginer des parois multiples à l'intérieur desquelles l'aimantation tourne de 3π, 5π, ..., $(2n + 1)\pi$, ... La solution de Spain correspond alors à n infini. Toutes ces solutions correspondent à des équilibres stables mais il n'est pas facile *a priori* de reconnaître quel est le plus stable, c'est-à-dire celui dont l'énergie est minimale. Il faudrait pour cela développer une théorie rigoureuse des parois multiples.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) L. Néel, *Cah. Phys.*, n° 25, 1944, p. 1.

(2) R. J. Spain, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2427.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,*
B. P. n° 319, *Grenoble.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Contribution à la correction de l'aberration chromatique du microscope électronique magnétique.* Note (*)
de MM. **Gaston Dupouy**, **Frantz Perrier** et **Jacques Trinquier**.

La plupart des microscopes électroniques magnétiques utilisent des générateurs de courants et de tension hautement stabilisés. Les auteurs montrent qu'il est possible de renoncer à cette stabilisation, en réalisant une compensation entre les fluctuations du potentiel accélérateur des électrons et celles du courant magnétisant des lentilles. Deux méthodes sont décrites : l'une fait appel à une lentille dont le fer est partiellement saturé, l'autre emploie une lentille à fer non saturé, alimentée par un dispositif électronique simple. Des pouvoirs séparateurs de l'ordre de 25 Å ont été obtenus au cours de ces premiers essais.

Les meilleurs microscopes électroniques utilisent, à l'heure actuelle, des lentilles magnétiques. L'emploi de celles-ci impose malheureusement une lourde servitude : c'est la nécessité de stabiliser la tension d'accélération des électrons et les courants magnétisants des lentilles, avec une précision qui doit atteindre ou dépasser le cent-millième.

Un microscope dont les générateurs de courants et de tension ne sont pas stabilisés, présente une forte aberration chromatique. La présente Note décrit deux méthodes qui permettent de corriger cette aberration de façon simple.

Le principe de méthodes nouvelles de correction. — Soit un champ magnétique de révolution autour d'un axe $z'z$; l'équation du mouvement des électrons s'écrit, dans le cas de l'approximation de Gauss :

$$\frac{d^2 r}{dz^2} + \frac{e B_{(z)}^2}{8 m V} r = 0, \tag{1}$$

où $B_{(z)}$ est la composante de l'induction le long de l'axe $z'z$, et V la tension d'accélération des électrons; e et m désignent respectivement la charge et la masse de l'électron.

Les trajectoires électroniques sont modifiées lorsque $B_{(z)}$ et V varient de façon quelconque; par contre, elles sont indépendantes des variations de $B_{(z)}$ et de V si, en tout point de $z'z$, on peut écrire la relation d'achromatisme

$$\frac{B_{(z)}^2}{V} = k, \tag{3}$$

k étant une constante.

Cette égalité est naturellement vérifiée si $B_{(z)}$ et V sont séparément constants : c'est le cas, très général aujourd'hui, des microscopes à générateurs stabilisés. Mais elle peut l'être encore, quand $B_{(z)}$ et V varient, à condition que soit satisfaite, à tout instant, la relation équivalente

$$\frac{2 \Delta B_{(z)}}{B_{(z)}} = \frac{\Delta V}{V}. \tag{4}$$

Soit une fluctuation Δv_c de la tension v_c du secteur alternatif qui alimente le générateur haute tension d'un microscope et le générateur de courant d'une lentille. Si ces deux appareils ne sont pas munis de dispositifs stabilisateurs, la haute tension V varie de ΔV et le courant i de Δi : cette dernière variation produit une fluctuation $\Delta B_{(z)}$ de l'induction $B_{(z)}$.

L'idée qui est à la base de la correction est d'assurer une compensation entre $\Delta B_{(z)}$ et ΔV de façon que la relation (4) soit toujours vérifiée. Deux méthodes permettent d'y parvenir.

Première méthode. — Les variations relatives $\Delta V/V$ de la haute tension et $\Delta i/i$ du courant, provenant d'une fluctuation Δv_c de la tension du secteur ont des grandeurs voisines; on peut écrire en première approximation

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta i}{i} \tag{5}$$

et l'égalité (4) devient

$$\frac{2\Delta B_{(z)}}{B_{(z)}} = \frac{\Delta i}{i} \tag{6}$$

ou

$$\frac{\Delta B_{(z)}}{\Delta i} = \frac{1}{2}\,\frac{B_{(z)}}{i}. \tag{7}$$

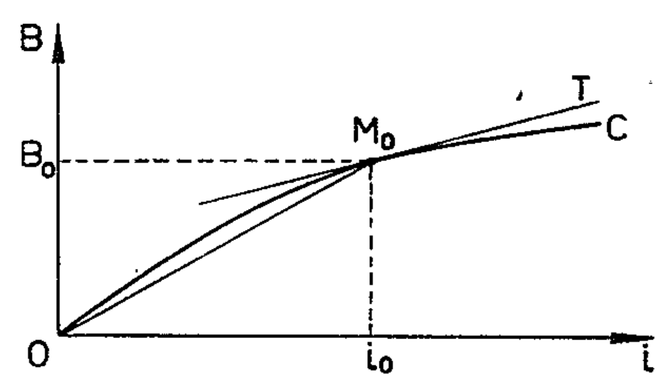


Fig. 1. — Courbe d'aimantation. Détermination du « point de fonctionnement ».

Considérons (*fig.* 1) la courbe d'aimantation C, qui représente la variation de B en fonction de i. La relation (7) définit sur cette courbe un « point de fonctionnement » unique M_0, tel que la pente de la tangente M_0T à C soit égale à la moitié de la pente de la droite OM_0; en ce point le fer est dans un état de saturation partielle. Il suffit de choisir une intensité de courant i_0 bien déterminée pour que la condition d'achromatisme soit satisfaite. Cette solution est séduisante par son extrême simplicité : elle n'implique l'adjonction d'aucun dispositif supplémentaire aux générateurs de courants non stabilisés.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

1-2-3 : clichés « corrigés »; 1'[-2'-3' : clichés non corrigés; 1-1' : empreinte de réseau de Rowland; 2-2' : oxyde de molybdène sur support parlodion-carbone; 3-3' : or (épaisseur : 10 Å).

MM. Gaston Dupouy, Frantz Perrier, Jacques Trinquier.

PLANCHE I.

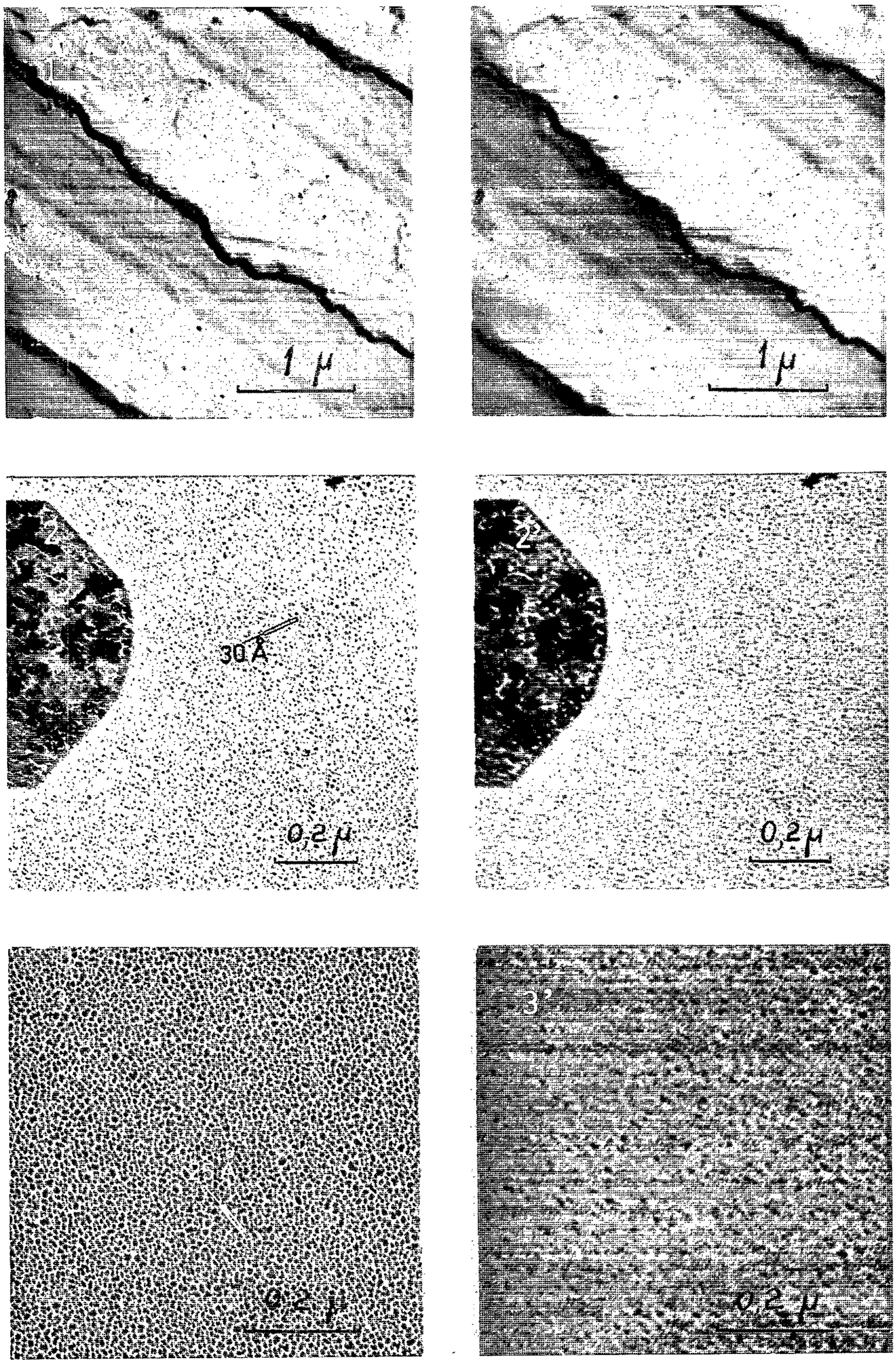


PLANCHE II.

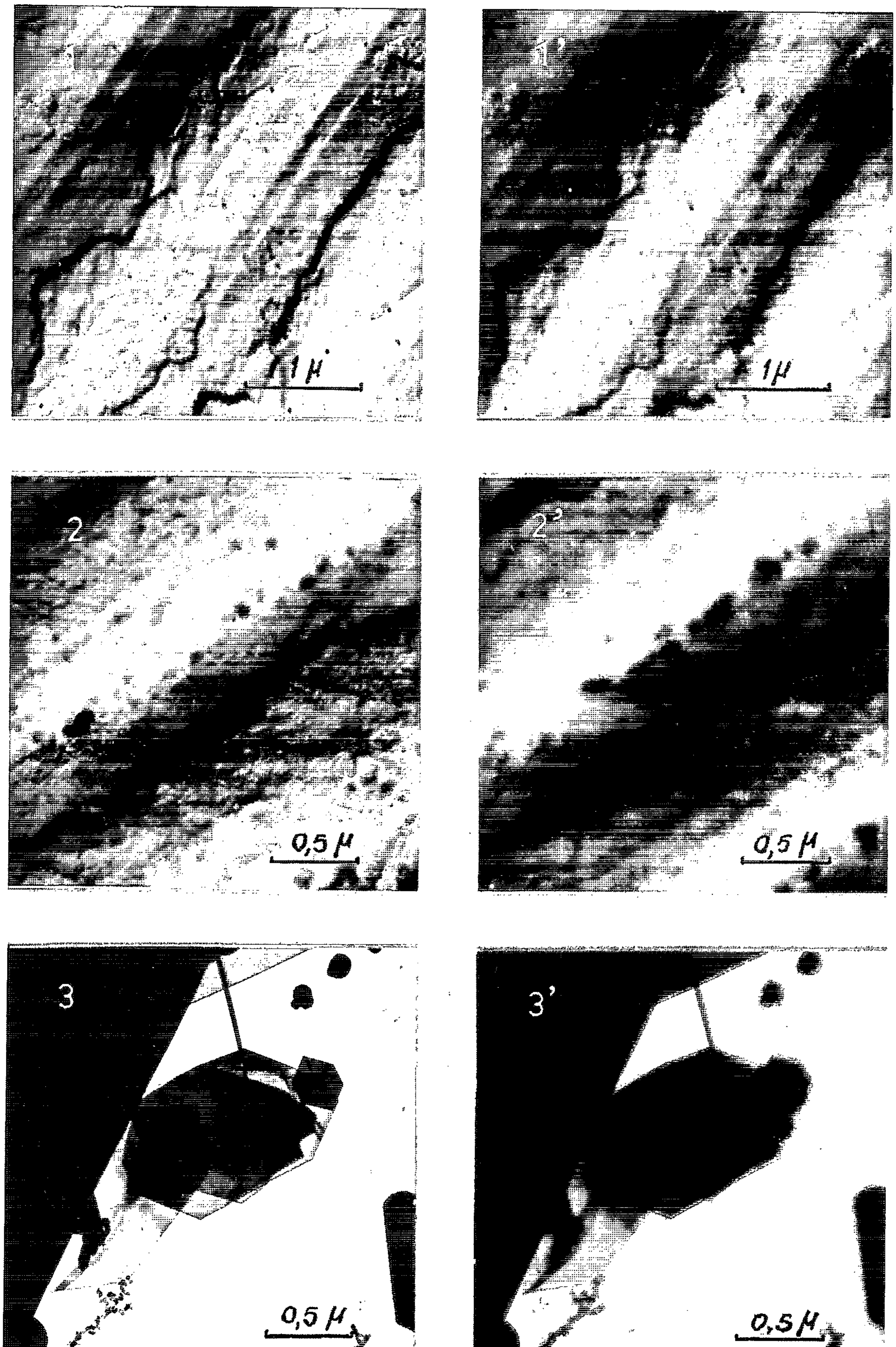


Planche II.

1-2-3 : clichés « corrigés »; 1'-2'-3' : clichés non corrigés;
1-2-1'-2' : empreintes de réseau de Rowland; 3-3' : oxyde de molybdène.

La construction d'une lentille convenable présente néanmoins des difficultés : il est nécessaire que l'abscisse i_0 du point M_0 défini par la relation (7) soit la même pour toutes les courbes C correspondant aux différents points de l'axe $z'z$. Cette condition serait difficile à satisfaire en toute rigueur, *mais la partie vraiment efficace de la lentille est limitée à la région centrale de la courbe* $B_{(z)}$ *et il est suffisant de réaliser la correction d'achromatisme pour cette seule zone.*

Cela est visible sur la figure 2 relative à une lentille du grand microscope électronique à très haute tension (1 MV) : une courbure ne

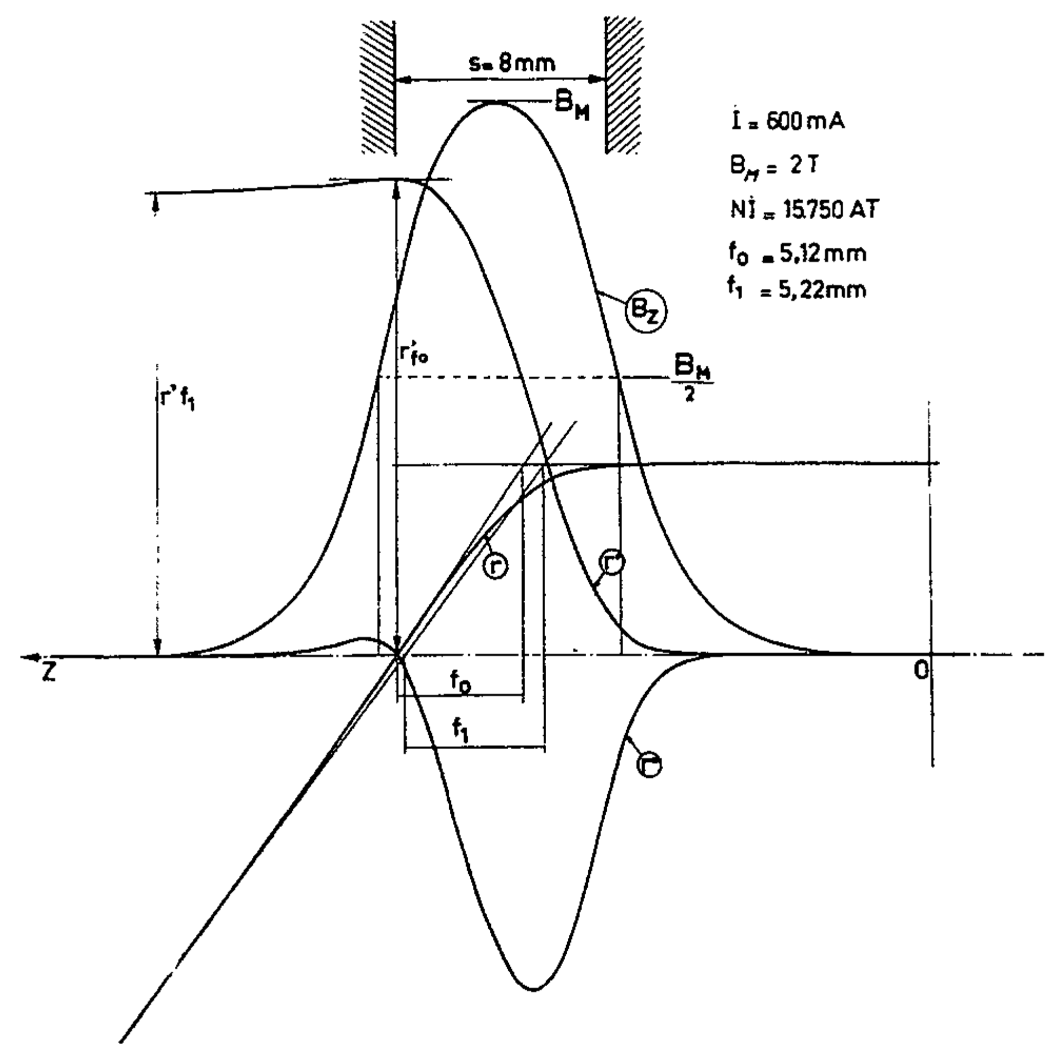


Fig. 2. — Courbe B_z et trajectoire électronique parallèle à l'axe.

commence à devenir sensible sur la trajectoire r parallèle à l'axe qu'en un point où l'induction a une valeur voisine de $B_M/2$: la partie vraiment utile de la lentille se limite à la région de l'axe comprise entre les deux points où l'induction a la valeur $B_M/2$.

Compte tenu de ces résultats, nous avons fait construire une lentille qui est représentée sur la figure 3 : ses pièces polaires ont la forme de « cuvettes ». Désignons par C_1, C_2, C_3 les courbes d'aimantation relatives aux points de l'axe où l'induction a les valeurs B_M, $B_M/2$, $B_M/4$, et modifions les échelles des ordonnées de façon que leurs parties rectilignes coïncident; on constate que ces trois courbes sont extrêmement voisines : les points de

fonctionnement M_{01}, M_{02}, M_{03} ont une abscisse commune, qui correspond à un courant d'excitation de l'ordre de 70 mA.

Deuxième méthode. — Supposons maintenant que le courant magnétisant d'une lentille ait une intensité assez faible pour qu'aucun phénomène de saturation n'apparaisse dans le fer; la partie utile de la courbe d'aimantation est une droite d'équation : $B_{(z)} = ki$, et l'on peut écrire

$$\frac{\Delta B_{(z)}}{B_{(z)}} = \frac{\Delta i}{i}. \tag{8}$$

La condition (4) devient

$$\frac{\Delta i}{i} = \frac{1}{2}\frac{\Delta V}{V}. \tag{9}$$

Pour que cette relation soit satisfaite, il faut ajouter au générateur de courant non stabilisé un dispositif annexe destiné à diminuer de façon convenable l'amplitude des fluctuations Δi.

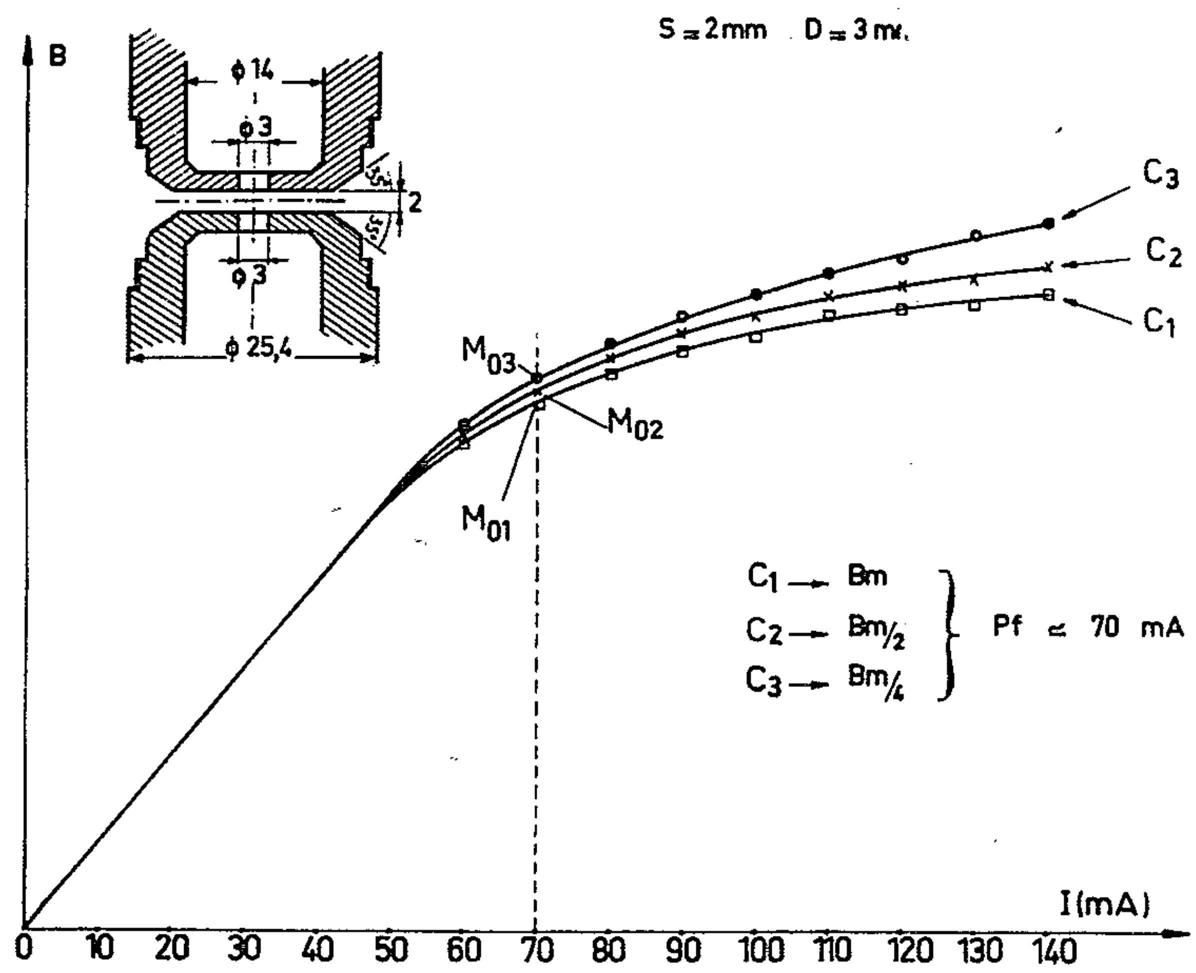


Fig. 3. — Profil des pièces polaires de la lentille à fer partiellement saturé. Courbes d'aimantation relatives aux points d'induction B_M, $B_M/2$, $B_M/4$.

L'un des schémas de principe de ce montage (4), que nous appelons le « convertisseur de fluctuations », est reproduit sur la figure 4 : les variations Δi du courant de la lentille sont commandées au moyen d'une triode; la tension grille de cette lampe reproduit, avec une amplitude variable, les fluctuations ΔV_A de la tension V_A fournie par un générateur de courant non stabilisé. En faisant varier le rapport des résistances r_1 et R_1, il est possible de contrôler l'amplitude de la variation de courant dans la lentille de façon qu'elle satisfasse à la relation (9).

Il est intéressant de remarquer que les deux méthodes se complètent : la première convient bien pour un objectif de microscope fonctionnant à grandissement constant; la deuxième est plus spécialement adaptée à une lentille de projection dont le grandissement doit être variable.

Dans les deux cas, les conditions d'achromatisme ont été établies en considérant seulement le début et la fin des perturbations du courant et de la haute tension; il faut, en outre, que la correction s'effectue pendant tout le temps que durent ces fluctuations : il est nécessaire de rendre identiques les régimes transitoires de V et de i. On y parvient en introduisant dans les générateurs des cellules « résistance capacité » ou « self-capacité » judicieusement placées.

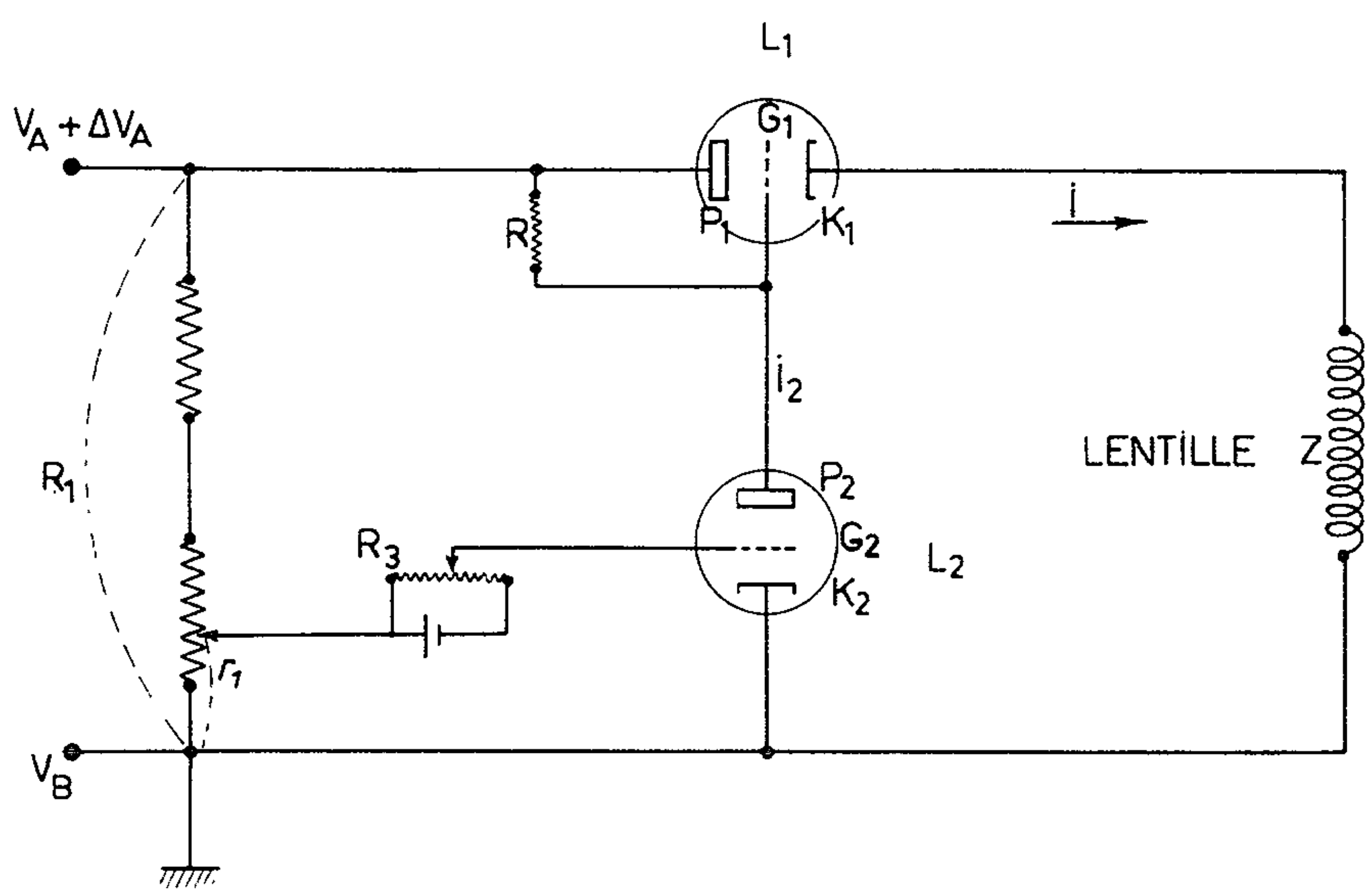


Fig. 4. — Schéma de principe du dispositif « convertisseur de fluctuations ».

Les résultats. — Les dispositifs correcteurs précédents ont été adaptés à un microscope classique.

La lentille objectif peut être corrigée de l'aberration chromatique par les deux méthodes.

Le projecteur est toujours équipé de pièces polaires à fer non saturé et alimenté par le « convertisseur de fluctuations ».

Pour démontrer l'efficacité de ces procédés, nous avons pris des photographies d'objets divers; pour chacun d'eux nous présentons deux clichés. L'un correspond aux conditions suivantes : l'intensité des courants des lentilles reste fixe, seule la haute tension subit une fluctuation : $\Delta V/V = 0{,}5\ \%$; l'image manque alors de netteté : nous l'appelons par abréviation un cliché « non corrigé ». L'autre correspond aux conditions d'achromatisme : V et i varient simultanément; $\Delta V/V = 0{,}5\ \%$ comme précédemment; l'image conserve sa netteté; nous l'appelons un cliché « corrigé ».

a. Objectif à fer saturé. — Les clichés nos 1′ à 3′ de la planche I servent de termes de comparaison : la correction d'achromatisme n'est pas faite et les images sont floues.

Le cliché no 1 montre une empreinte de réseau de Rowland; il présente des granulations ténues et donne une bonne impression de relief.

Le cliché no 2 montre un cristal d'oxyde de molybdène sur un support de parlodion-carbone longuement exposé au faisceau électronique : des craquelures et des petits grains apparaissent, qui permettent d'évaluer approximativement le pouvoir séparateur de l'instrument. On peut distinguer à l'endroit indiqué par la fourchette deux taches dont les centres sont distants de 1/4 à 1/5 de millimètre, ce qui correspond à un pouvoir séparateur d'environ 30 Å.

Ce pouvoir séparateur est confirmé par la photographie no 3 : elle représente une pellicule d'or d'épaisseur 10 Å; le grandissement direct est de 20 000. Il est possible de distinguer à l'endroit indiqué deux grains dont les centres sont distants d'environ 0,25 mm : le pouvoir séparateur est de l'ordre de 25 Å.

b. Objectif à fer non saturé. — Les clichés non corrigés nos 1′ à 3′ de la planche II servent toujours de termes de comparaison.

Les photographies nos 1 et 2 représentent une empreinte de réseau de Rowland : les grandissements directs sont respectivement 13 500 et 20 000. On notera que la netteté est très bonne pour la première et qu'elle reste très acceptable pour la deuxième.

La photographie no 3 montre des cristaux d'oxyde de molybdène M_0O_3 : on notera la présence de franges de Bragg dues à des phénomènes de diffraction sur un cristal déformé.

La comparaison avec les clichés nos 1′ à 3′ met bien en évidence l'efficacité de la correction.

Conclusion. — Les méthodes que nous venons de présenter offrent l'avantage d'une grande simplicité : elles nous ont permis de construire un microscope simplifié dont le pouvoir séparateur est, dès maintenant, de l'ordre de 25 Å. L'intérêt principal de cet appareil réside dans le fait qu'il utilise un générateur de haute tension dépourvu de tout dispositif stabilisateur, donc simple et peu coûteux.

Il n'est pas déraisonnable d'espérer que ces procédés puissent être employés, après quelques perfectionnements, dans le domaine des hautes résolutions.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) G. Dupouy, F. Perrier et J. Trinquier, *Vth Int. Cong. f. Electron Microscopy*, Philadelphia, KK 6, 1962.

(2) J. Trinquier, G. Dupouy et F. Perrier, *J. Microscopie*, 2, no 2, 1963, p. 237 à 246.

(3) L. Bousquet, G. Dupouy et F. Perrier, *J. Microscopie*, 2, no 2, 1963, p. 247 à 260.

(4) J. Trinquier, *Thèse de Doctorat d'État*, Toulouse.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

BIOLOGIE. — *Hétérotransplantations de glande pituitaire de divers Mammifères dans le testicule de Cobaye. Différences de la durée de survie de l'implant selon l'espèce et la race du donneur.* Note (*) de MM. **Max Aron**, **Jean Marescaux** et **André Rebel**.

Nos collaborateurs et nous-mêmes avons montré, en de nombreuses Communications antérieures, la réussite d'homogreffes chez le Cobaye. Sans aboutir à la greffe effective, les hétérotransplants dans cette espèce peuvent présenter des survies plus ou moins durables selon l'espèce et la race du donneur, et constantes dans leur durée.

1. Méthodes expérimentales. — Elles ont été décrites en des travaux précédents (1). Un fragment de glande pituitaire de l'animal donneur, sacrifié lors du prélèvement, d'un volume approximatif de 1 mm^3, est placé dans la cavité d'un trocart à son extrémité distale, puis, le trocart étant introduit dans le testicule de l'hôte, refoulé à l'intérieur de cet organe. Lors de l'autopsie, le testicule est fixé en entier, puis soumis à des coupes en série dont on retient celles qui correspondent à l'implant. On utilise pour les colorations la méthode trichrome d'Ignesti qui met en évidence les principaux types cellulaires de l'adénohypophyse.

Nous n'avons tenu compte que d'observations à relativement court terme, permettant d'apprécier le degré de survie de l'implant au bout de mêmes délais dans tous les cas. En ce sens nous avons prélevé, pour chaque groupe expérimental, les testicules porteurs d'implants respectivement 8 et 15 jours après la transplantation.

2. Résultats expérimentaux. — Nous les résumerons en fonction des animaux donneurs, étant préalablement précisé que les résultats ont été dans chaque groupe sensiblement identiques après un même délai.

1° *Transplantations de préhypophyse de jeunes Chats (hybrides) d'environ trois semaines.* — Deux séries d'expériences ont été pratiqués avec deux groupes de donneurs différents. L'une a comporté 22 transplantations, l'autre 24 transplantations.

a. Résultats au bout d'une semaine (23 *cas*) : Le transplant présente une intégrité structurale complète ou presque complète; la réaction de l'hôte autour de lui est nulle ou limitée à la présence d'une mince couche lymphoplasmocytaire; la glande interstitielle a réagi à l'activité gonadotrope du transplant par une intense hyperplasie et hypertrophie dans son voisinage.

b. Résultats au bout de 15 *jours* (23 *cas*) : Dans quelques cas (4) le greffon est encore sensiblement intact ; dans les autres, il reste en partie structuralement normal, en dépit d'une réaction lympho-plasmocytaire plus accusée, mais la glande interstitielle montre toujours des signes d'intense stimulation (*fig.* 1 et 2).

2° *Transplantations de préhypophyse de Lapins (hybrides).* — *a. Résultats au bout d'une semaine* (6 *cas*) : L'implant pituitaire présente quelques

zones dédifférenciées, et la réaction lympho-plasmocytaire autour de lui est plus accusée que dans les cas de transplants provenants de jeunes chats ; mais la plus grande part de l'implant offre une structure normale. L'hyperplasie et l'hypertrophie des cellules interstitielles est particulièrement accusée.

b. Résultats au bout de 15 *jours* (6 *cas*) : Réaction lympho-plasmocytaire assez forte, mais survie d'îlots de cellules pituitaires encore normales; la glande interstitielle, toujours fortement hypertrophiée, commence à montrer des signes cytologiques d'involution.

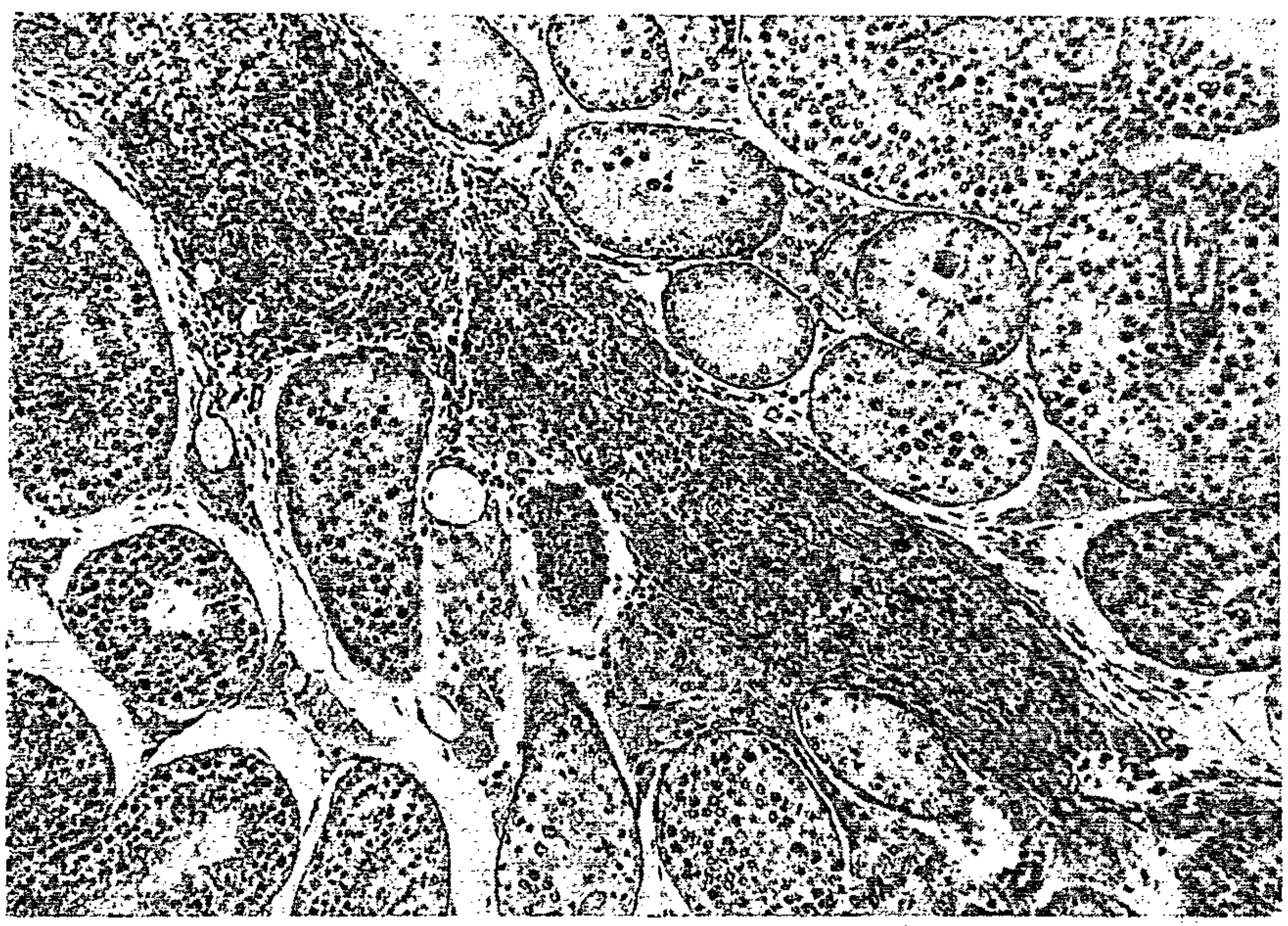


Fig. 1. — Fragment de glande pituitaire de Chat implanté depuis 15 jours dans le testicule d'un cobaye. Aucune barrière scléreuse entre l'implant et les tubes séminifères de l'hôte. Infiltration réactionnelle à peine perceptible. (G × 120.)

3° *Transplantations de préhypophyse de rats* (*souche Wistar*). — Les résultats ont été sensiblement identiques à ceux obtenus avec les transplants provenant de lapins.

a. Au bout de 8 *jours* (21 *cas*) : Conservation de la structure et de l'activité gonadotrope de l'implant; réaction lympho-plasmocytaire discrète.

b. Au bout de 15 *jours* (21 *cas*) : Signes d'involution à son début, avec conservation de l'activité gonadotrope en rapport avec la persistance d'îlots de cellules encore structuralement normales.

4° *Transplantations de préhypophyse de rats* (*souche pure Sprague-Dawley*). — *a. Résultats au bout de* 8 *jours* (12 *cas*) : Involution du transplant entouré par une zone épaisse de lymphocytes et de plasmocytes qui l'in-

filtrent. Les cellules pituitaires encore identifiables ont perdu toute spécificité structurale. La glande interstitielle n'offre aucun signe de stimulation même faible.

b. Résultats au bout de 15 *jours* (12 *cas*) : On note constamment l'involution totale de l'implant, parfois découpé par des travées fibreuses et infiltré par les éléments plasmo-lymphocytaires (*fig.* 3 et 4).

5° *Transplantations de préhypophyse de rats* (*souche pure Long Evans*). — Les résultats, tant au bout de 8 jours (11 cas) qu'au bout de 15 jours (11

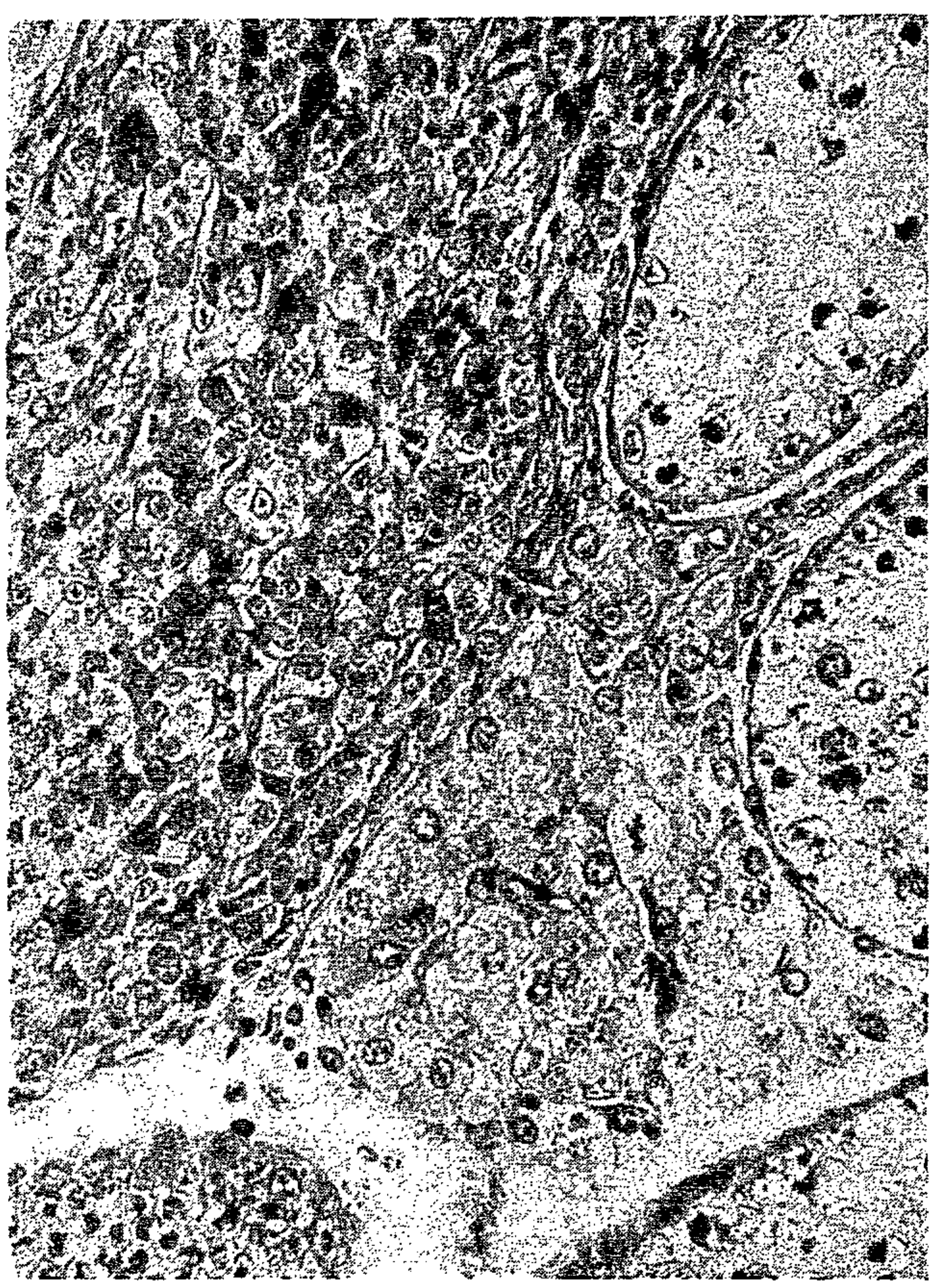


Fig. 2. — Même cas qu'en figure 1. Fort grossissement.

A gauche, partie du fragment implanté dont l'aspect structural est normal et où l'on reconnaît les différents types cellulaire de la préhypophyse.

A droite, au contact de l'implant, glande interstitielle hypertrophiée et hyperplasiée. Une cellule interstitielle est en mitose. (G × 320.)

cas) sont, sans exception, strictement comparables à ceux qui viennent d'être rapportés à propos des donneurs de souche Sprague-Dawley.

6° *Transplantations de préhypophyse de souris* (*souche Swiss*). — Nous ne disposons que de six observations, mais elles ont la valeur d'une indica-

tion confirmant les résultats précédents. Au bout de 8 jours (3 cas) comme au bout de 15 jours (3 cas) le transplant a été retrouvé complètement involué.

3. Interprétation. — Il semble que l'incompatibilité des hétéro-implants chez le Cobaye offre des degrés qui vont d'une réaction de défense de l'hôte entraînant une sidération rapide sinon immédiate de l'implant jusqu'à une tolérance telle qu'au bout de 15 jours, comme lorsque le don-

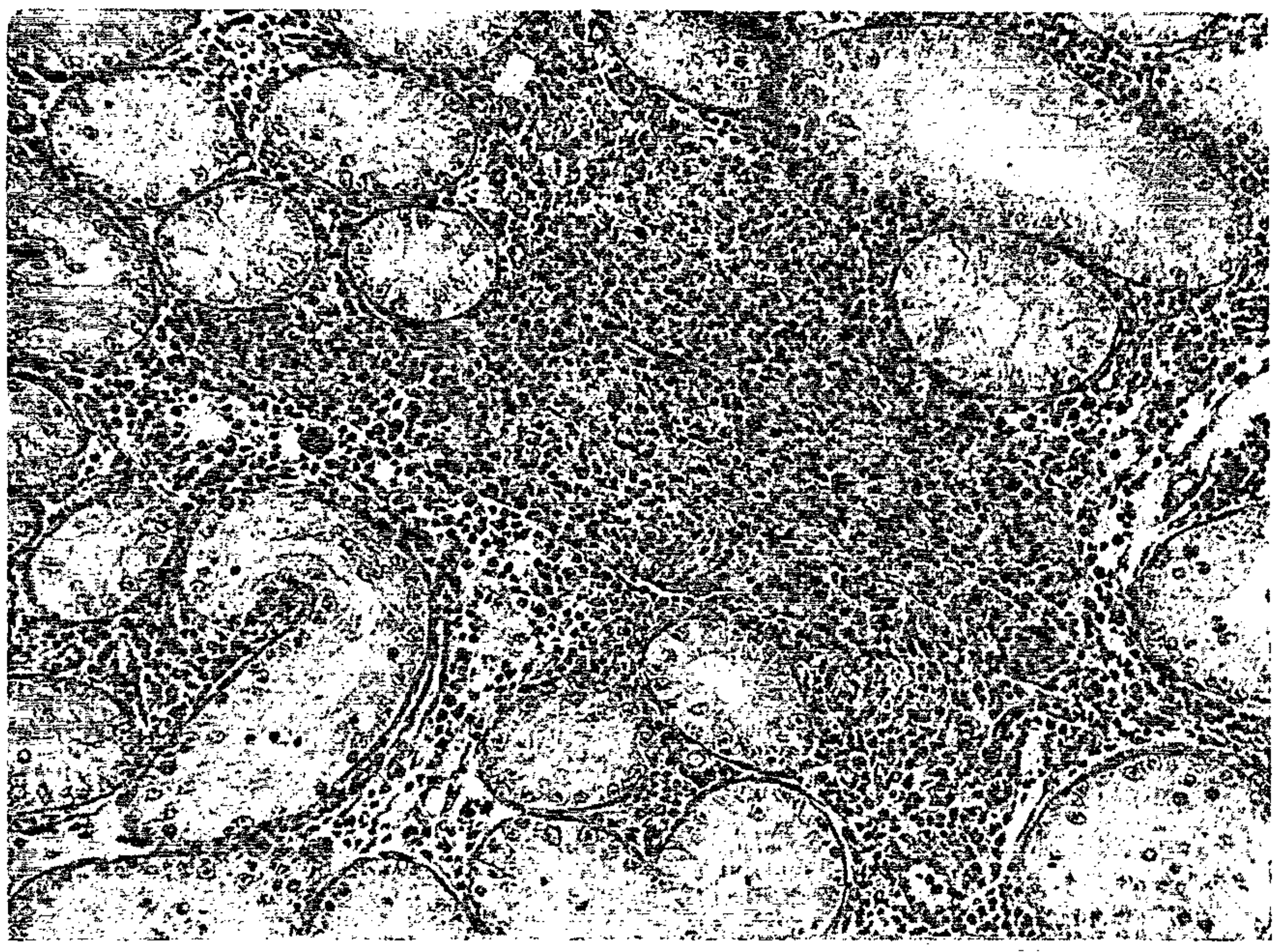


Fig. 3. — Fragment de glande pituitaire de Rat (souche pure Sprague-Dawley) implanté depuis 15 jours dans le testicule d'un cobaye.
Involution complète de l'implant
qui est entouré par une zone épaisse d'infiltration. (G × 120.)

neur est un jeune chat ou, à un degré moindre, lorsqu'il s'agit d'un lapin ou d'un rat de souche Wistar, l'intégrité fonctionnelle de l'implant est conservée et son intégrité structurale ménagée en tout ou partie.

Il semble qu'il existe une relation entre la pureté génétique de donneurs homozygotes et l'incompatibilité de leur glande pituitaire avec les tissus de l'hôte dans les conditions de l'hétérotransplantation de cet organe dans le testicule de Cobaye.

En effet, les donneurs dont les transplants pituitaires ont présenté une survie significative appartiennent à des souches certainement hybrides (chats, lapins). On peut y rattacher les rats Wistar, qu'on s'accorde à tenir pour appartenant à une race dont la pureté génétique est pour le

moins douteuse. En revanche, les transplants pituitaires provenant de souches génétiquement pures ont, sans exception, involué dans des délais extrêmement rapides.



Fig. 4. — Même cas qu'en figure 3. Fort grossissement.

A gauche, les cellules de l'implant ne sont plus identifiables et sont mêlées à des éléments d'infiltration lympho-plasmocytaires.

A droite, un îlot de cellules interstitielles qui n'offrent aucun signe de stimulation. (G × 320.)

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) *Voir* notamment : M. Aron, J. Marescaux et A. Petrovic, *Colloques internationaux du C. N. R. S., La Biologie des Homogreffes*, 78, Paris, 1957; M. Aron, *Greffes chez les Mammifères* (*Rev. franç. scient. et techn.*, n° 3, septembre 1959); M. Aron, *Homogreffes chez le Cobaye. Problèmes posés par leur réussite* (*Anat. Anzeiger Ergänzung zum* 109. Band., 1960-1961; G. Fischer Verlag, Iéna, 1962).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Complétion des catégories ordonnées.*

Note (*) de M. **Charles Ehresmann**, présentée par M. Jean Leray.

Cette Note et la suivante étudient le problème du plongement d'une catégorie ordonnée dans une catégorie quasi-inductive, généralisant les théorèmes de complétion relatifs aux groupoïdes sous-préinductifs démontrés dans (2).

1. Catégories ordonnées. — Soit $\mathcal{M}_0$ une classe de classes contenant : avec une classe toutes ses sous-classes; avec deux classes, leur classe produit. Soit $\mathcal{M}$ la catégorie des applications (M', F, M), où $M \in \mathcal{M}_0$ et $M' \in \mathcal{M}_0$. Soit $\tilde{\Omega}$ la catégorie des triplets $((M', <), F, (M, <))$ tels que $(M, <)$ et $(M', <)$ soient des classes ordonnées, $(M', F, M) \in \mathcal{M}$ et que les conditions : $x \in M$, $x' \in M$ et $x' < x$ entraînent $F(x') < F(x)$.

Soient $\tilde{\Omega}'$, $\tilde{\Omega}''$ et $\tilde{\Omega}_2$ les sous-catégories de $\tilde{\Omega}$ formées des triplets $((M', <), F, (M, <))$ vérifiant respectivement les conditions suivantes, où $x \in M$, $x' \in M$ et $y \in M'$:

$\tilde{\Omega}'$: Si $x' < x$ et $f(x') = f(x)$, on a $x' = x$.

$\tilde{\Omega}''$: Si $y < f(x)$, il existe $x' < x$ tel que $f(x') = y$.

$\tilde{\Omega}_2$: Si $y < f(x)$, la classe des $x' < x$ tels que $f(x') < y$ admet un plus grand élément x_y pour lequel $F(x_y) = y$.

Définition. — On appelle *catégorie ordonnée* (1) une catégorie $\tilde{\Omega}(\tilde{\Omega}', \tilde{\Omega})$-structurée (1). Une catégorie $\tilde{\Omega}$-structurée est dite *semi-régulière* si elle est $\tilde{\Omega}((\tilde{\Omega}'', \tilde{\Omega}''), \tilde{\Omega})$-structurée; elle est dite *assez régulière* (resp. *régulière*) si elle est $\tilde{\Omega}((\tilde{\Omega}_2, \tilde{\Omega}_2), \tilde{\Omega})$-structurée [resp. $\tilde{\Omega}((\tilde{\Omega}_2, \tilde{\Omega}_2), \tilde{\Omega}'')$-structurée]. Définition analogue en remplaçant le mot catégorie par groupoïde.

Définition. — Soit $(\mathcal{C}^\bullet, <)$ une catégorie $\tilde{\Omega}$-structurée; soient $g \in \mathcal{C}$ et $f \in \mathcal{C}$; soit $\langle g, f \rangle$ la classe des couples composables (g', f') tels que $g' < g$ et $f' < f$. Si $\langle g, f \rangle$ admet un plus grand élément $(\bar{g}, \bar{f})$ pour l'ordre induit par l'ordre produit $(\mathcal{C} \times \mathcal{C}, <)$, on dira que g et f admettent $\bar{g}.\bar{f}$ pour *pseudoproduit* dans $(\mathcal{C}^\bullet, <)$ et l'on écrira : $g \,\bar{.}\, f = \bar{g}\bar{f}$.

Proposition. — *Pour qu'une catégorie $\tilde{\Omega}$-structurée $(\mathcal{C}^\bullet, <)$ soit assez régulière, il faut et il suffit qu'elle vérifie la condition suivante :*

(R) *Soit $f \in \mathcal{C}$; pour tout $e \in \mathcal{C}^\bullet_0$ tel que $e < \alpha(f)$ [resp. $e < \beta(f)$], le pseudo-produit fe (resp. ef) est défini et l'on a $\alpha(fe) = e$ [resp. $\beta(ef) = e$].*

Soit $(M, <) \in \tilde{\Omega}_0$ et $C \subset M$. Si C admet une borne inférieure dans $(M, <)$, on l'appelle intersection de C et on la note $\bigcap C$. Si C est majoré par $f \in \mathcal{C}$ et si C admet une borne supérieure dans la classe $f^>$ des minorants de f, cette borne supérieure est appelée *sous-agrégat* de C et notée $\bigcup^f C$.

PROPOSITION. — *Soit* ($\mathcal{C}^{\cdot}$, $<$) *une catégorie ordonnée assez régulière; soient* $f \in \mathcal{C}$ *et* $g \in \mathcal{C}$; *le pseudoproduit* gf *est défini si, et seulement si,* $e = \alpha(g) \cap \beta(f)$ *est défini; dans ce cas,* $gf = (ge).(ef)$. *Si* ($\mathcal{C}^{\cdot}$, $<$) *est régulière et si les pseudoproduits* $h(gf)$ *et* $(hg)f$ *sont définis, on a*

$$h(gf) = (hg)f.$$

Soit $\tilde{\Omega}^{\cdot}$ la sous-catégorie pleine de $\tilde{\Omega}$ ayant pour objets les classes sous-inductives (M, $<$), c'est-à-dire [2] les classes ordonnées (M, $<$) telles que toute sous-classe majorée de M admette une intersection et que M possède un plus petit élément. Soit $\mathcal{J}^{\cup}$ la sous-catégorie de $\tilde{\Omega}$ formée des applications *quasi-inductives*, qui sont les triplets ((M', $<$), F, (M, $<$)) $\in \tilde{\Omega}^{s}$ tels que, si $\bigcup^{f} C$ est défini dans (M, $<$), on ait

$$F\left(\bigcup^{f} C\right) = \bigcup^{F(f)} F(C).$$

DÉFINITION. — Une catégorie $\mathcal{J}^{\cup}$ ($\mathcal{J}^{\cup} \cap \tilde{\Omega}'$, $\mathcal{J}^{\cup}$)-structurée sera appelée *catégorie quasi-inductive*. Une catégorie sous-préinductive [3] ($\mathcal{C}^{\cdot}$, $<$) telle que ($\mathcal{C}$, $<$) soit une classe préinductive [2] est appelée *catégorie préinductive.*

PROPOSITION. — *Si* ($\mathcal{C}^{\cdot}$, $<$) *est une catégorie ordonnée régulière et si* ($\mathcal{C}$, $<$) *est une classe sous-inductive, alors* ($\mathcal{C}^{\cdot}$, $<$) *est une catégorie quasi-inductive régulière.*

Soit ($\mathcal{C}^{\cdot}$, $<$) une catégorie ordonnée assez régulière.

DÉFINITION. — On appelle *sous-catégorie régulière de* ($\mathcal{C}^{\cdot}$, $<$) une sous-catégorie $\mathcal{C}_1^{\cdot}$ de $\mathcal{C}^{\cdot}$ vérifiant les conditions suivantes :

1° Si $f \in \mathcal{C}_1$, $e \in (\mathcal{C}_1)_0^{\cdot}$ et $e < \alpha(f)$ [resp. $e < \beta(f)$], on a $fe \in \mathcal{C}_1$ (resp. $ef \in \mathcal{C}_1$).

2° Soient $e \in (\mathcal{C}_1)_0^{\cdot}$ et $e' \in (\mathcal{C}_1)_0^{\cdot}$; si $e \cap e'$ est défini, on a $e \cap e' \in (\mathcal{C}_1)_0^{\cdot}$.

PROPOSITION. — *Soit* $\mathcal{C}_1$ *une sous-catégorie régulière de* ($\mathcal{C}^{\cdot}$, $<$); *alors on a* $\mathcal{C}_1\mathcal{C}_1 \subset \mathcal{C}_1$, *où* $\mathcal{C}_1\mathcal{C}_1$ *désigne la classe des pseudoproduits* gf, $g \in \mathcal{C}_1$ *et* $f \in \mathcal{C}_1$; *si* ($\mathcal{C}^{\cdot}$, $<$) *est régulière,* ($\mathcal{C}_1^{\cdot}$, $<$) *est une catégorie ordonnée régulière.*

2. FUSÉES STRICTES RÉGULIÈRES. — Soit ($\mathcal{C}^{\cdot}$, $<$) une catégorie ordonnée régulière telle que le groupoïde $\mathcal{C}_{\gamma}^{\cdot}$ des éléments inversibles de $\mathcal{C}^{\cdot}$, muni de la relation d'ordre induite par ($\mathcal{C}$, $<$), soit un groupoïde ordonné semi-régulier ($\mathcal{C}_{\gamma}^{\cdot}$, $<$).

DÉFINITION.— On appelle *fusée stricte neutre* de ($\mathcal{C}^{\cdot}$, $<$) une sous-catégorie régulière $\mathcal{B}$ de $\mathcal{C}^{\cdot}$ vérifiant les conditions suivantes, où $f \in \mathcal{B}$ et $f' \in \mathcal{B}$:

1° Si $\alpha(f) = \alpha(f')$, il existe $f_1 \in \mathcal{B}$ et $g \in \mathcal{B}_{\gamma}$ tels que :

$$\alpha(f_1) = \alpha(f), \quad f_1 < f \quad \text{et} \quad g.f_1 < f'.$$

2° Si $\beta(f) = \beta(f')$, il existe $f_1' \in \mathcal{B}$ et $g' \in \mathcal{B}_{\gamma}$ tels que :

$$\beta(f_1') = \beta(f), \quad f_1' < f \quad \text{et} \quad f_1'.g' < f'.$$

En particulier, si ($\mathcal{C}^{\cdot}$, $<$) est un groupoïde ordonné régulier, tout sous-groupoïde régulier de $\mathcal{C}^{\cdot}$ est une fusée stricte neutre de ($\mathcal{C}^{\cdot}$, $<$).

DÉFINITION. — On appelle *fusée stricte régulière* de ($\mathcal{C}^{\cdot}$, $<$) un triplet ($\mathcal{B}'$, F, $\mathcal{B}$) vérifiant les conditions suivantes :

1° $\mathcal{B}$ et $\mathcal{B}'$ sont des fusées neutres strictes de $(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ telles que $(\mathcal{B}_{\gamma}, <)$ et $(\mathcal{B}'_{\gamma}, <)$ soient des groupoïdes semi-réguliers.

2° F est une sous-classe de $\mathcal{C}$ pour laquelle on a

$$\alpha(\mathrm{F}) = \alpha(\mathcal{B}), \qquad \beta(\mathrm{F}) = \alpha(\mathcal{B}') \qquad \text{et} \qquad \mathrm{F}\mathcal{B} = \mathrm{F} = \mathcal{B}'\mathrm{F}.$$

3° Soient $f \in \mathrm{F}$ et $f' \in \mathrm{F}$. Si $\alpha(f) = \alpha(f')$, il existe $f_1 \in \mathrm{F}$ et $g' \in \mathcal{B}'_{\gamma}$ tels que

$$f_1 < f, \qquad \alpha(f_1) = \alpha(f) \qquad \text{et} \qquad g'.f_1 < f';$$

si $\beta(f) = \beta(f')$, il existe $f'_1 \in \mathrm{F}$ et $g \in \mathcal{B}_{\gamma}$ tels que

$$\beta(f'_1) = \beta(f), \qquad f'_1 < f \qquad \text{et} \qquad f'_1.g < f'.$$

THÉORÈME. — *Soit $\mathcal{F}'^r(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ la classe des fusées strictes régulières de $(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$. Munie de la loi de composition définie par*

$$(\mathcal{B}'', \mathrm{F}', \mathcal{B}'_1).(\mathcal{B}', \mathrm{F}, \mathcal{B}) = (\mathcal{B}'', \mathrm{F}'.\mathrm{F}, \mathcal{B})$$

si, et seulement si, $\mathcal{B}' = \mathcal{B}'_1$,

et de la relation d'ordre :

$$(\mathcal{B}'_1, \mathrm{F}_1, \mathcal{B}_1) < (\mathcal{B}', \mathrm{F}, \mathcal{B})$$

si, et seulement si, $\mathcal{B}'_1$ (resp. $\mathcal{B}_1$) est une sous-catégorie pleine saturée par induction de $\mathcal{B}'$ (resp. $\mathcal{B}$) et si $\mathrm{F}_1 \subset \mathrm{F}$,

$(\mathcal{F}'^r(\mathcal{C}^{\cdot}, <)^{\cdot}, <)$ est une catégorie $\tilde{\Omega}^s(\mathcal{J}^{\cup}, \tilde{\Omega}^s)$-structurée assez régulière. Les unités de $\mathcal{F}'^r(\mathcal{C}^{\cdot}, <)^{\cdot}$ seront identifiées à des fusées strictes neutres en identifiant $(\mathcal{B}, \mathcal{B}, \mathcal{B})$ avec $\mathcal{B}$.

THÉORÈME. — *$\mathcal{F}'^r(\mathcal{C}^{\cdot}, <)^{\cdot}$ admet une catégorie quotient strict* (4) *par la relation d'équivalence ρ définie par*

$$(\mathcal{B}', \mathrm{F}_1, \mathcal{B}) \sim (\mathcal{B}', \mathrm{F}_2, \mathcal{B})$$

si, et seulement si,

$$(\mathcal{B}', \mathrm{F}_1 \cup \mathrm{F}_2, \mathcal{B}) \in \mathcal{F}'^r(\mathcal{C}^{\cdot}, <),$$

où $\mathrm{F}_1 \cup \mathrm{F}_2$ désigne la classe réunion de F_1 et F_2.

De plus, $\mathcal{F}'^r(\mathcal{C}^{\cdot}, <)/\rho$ est isomorphe à la classe $\Sigma(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ des fusées strictes régulières $(\mathcal{B}', \mathrm{F}, \mathcal{B})$ telles que les relations

$$(\mathcal{B}', \mathrm{F}_1, \mathcal{B}) \in \mathcal{F}'^r(\mathcal{C}^{\cdot}, <) \qquad et \qquad \mathrm{F} \subset \mathrm{F}_1$$

entraînent $\mathrm{F} = \mathrm{F}_1$.

On utilise le fait que ρ est aussi définie par

$$(\mathcal{B}', \mathrm{F}_1, \mathcal{B}) \sim (\mathcal{B}', \mathrm{F}_2, \mathcal{B})$$

si, et seulement si, pour tout $f_i \in \mathrm{F}_i$, il existe $f_j \in \mathrm{F}_j$ et $f'_j \in \mathrm{F}_j$ tels que

$$f_j < f_i, \qquad f'_j < f_i, \qquad \alpha(f_i) = \alpha(f_j) \qquad \text{et} \qquad \beta(f_i) = \beta(f'_j),$$

où $i, j = 1, 2$ et $i \neq j$.

La bijection σ de $\mathcal{F}'^r(\mathcal{C}^{\cdot}, <)/\rho$ sur $\Sigma(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ est définie par

$$(\mathcal{B}', \mathrm{F}, \mathcal{B}) \bmod \rho \to (\mathcal{B}', \tilde{\mathrm{F}}, \mathcal{B}),$$

où $\tilde{\mathrm{F}}$ est la classe réunion des F_i tels que $(\mathcal{B}', \mathrm{F}, \mathcal{B}) \sim (\mathcal{B}', \mathrm{F}_i, \mathcal{B})$ modulo ρ.

σ définit sur $\Sigma(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ une structure de catégorie quotient $\Sigma(\mathcal{C}^{\cdot}, <)^{\perp}$ de $\mathcal{F}'^r(\mathcal{C}^{\cdot}, <)^{\cdot}$.

DÉFINITION. — Un élément de $\Sigma(\mathcal{C}^\bullet, <)$ est appelé *fusée stricte maximale.*

THÉORÈME. — $(\Sigma(\mathcal{C}^\bullet, <)^\perp, <)$ *est une catégorie quasi-inductive régulière, la relation d'ordre étant celle induite par* $(\mathcal{F}'^r(\mathcal{C}^\bullet, <), <)$ *sur la sous-classe* $\Sigma(\mathcal{C}^\bullet, <)$. *De plus,* $(\Sigma(\mathcal{C}^\bullet, <)^\perp, <)$ *est une catégorie quotient* $\tilde{\Omega}^s$*-structurée* ([1]) *de* $(\mathcal{F}'^r(\mathcal{C}^\bullet, <)^\bullet, <)$.

La démonstration, assez délicate, utilise le fait suivant : Supposons

$$(\mathcal{B}', \mathrm{F}, \mathcal{B}) \in \Sigma(\mathcal{C}^\bullet, <), \qquad \mathcal{B}_1 < \mathcal{B} \qquad \text{et} \qquad \mathcal{B}'_1 < \mathcal{B}'.$$

Soit $\mathrm{F}_1 = \mathcal{B}'_1 . \mathrm{F} . \mathcal{B}_1$. Si

$$\alpha(\mathrm{F}_1) = \alpha(\mathcal{B}_1) \qquad \text{et} \qquad \beta(\mathrm{F}_1) = \alpha(\mathcal{B}'_1),$$

alors on a

$$(\mathcal{B}'_1, \mathrm{F}_1, \mathcal{B}_1) \in \mathcal{F}'^r(\mathcal{C}^\bullet, <).$$

3. APPLICATIONS.

THÉORÈME. — *Si* $(\mathcal{C}^\bullet, <)$ *est une catégorie préinductive régulière telle que* $(\mathcal{C}^\bullet_\gamma, <)$ *soit un groupoïde ordonné semi-régulier, l'application c*

$$f \to (\beta(f)^>, f^>, \alpha(f)^>),$$

est une équivalence de $\mathcal{C}^\bullet$ *sur une sous-catégorie régulière de* $\Sigma(\mathcal{C}^\bullet, <)^\perp$. *La sous-classe* $\overline{\mathcal{C}}$ *de* $\Sigma(\mathcal{C}^\bullet, <)$ *formée des éléments majorés par un élément de* $c(\mathcal{C})$ *est une sous-catégorie saturée par induction de* $(\Sigma(\mathcal{C}^\bullet, <)^\perp, <)$ *et* $(\overline{\mathcal{C}}^\perp, <)$ *est une catégorie inductive* ([1]) *régulière.*

Soit $(\mathcal{C}^\bullet, <)$ un groupoïde ordonné régulier.

DÉFINITION. — On appelle *atlas* de $(\mathcal{C}^\bullet, <)$ une sous-classe F de $\mathcal{C}$ telle que

$$\mathrm{F}(\mathrm{F}^{-1}\mathrm{F}) \subset \mathrm{F}.$$

En particulier, un atlas complet ([2]) d'un groupoïde sous-préinductif $(\mathcal{C}^\bullet, <)$ est un atlas de $(\mathcal{C}^\bullet, <)$, qui est $\overline{\bigcup}$-saturé.

THÉORÈME. — *Soit* $(\mathcal{C}^\bullet, <)$ *un groupoïde ordonné régulier.* $\Sigma(\mathcal{C}^\bullet, <)^\perp$ *et* $\mathcal{F}'^r(\mathcal{C}^\bullet, <)^\bullet$ *sont identiques. L'application* $(\mathcal{B}', \mathrm{F}, \mathcal{B}) \to \mathrm{F}$ *est une bijection de* $\Sigma(\mathcal{C}^\bullet, <)$ *sur la classe des atlas de* $(\mathcal{C}^\bullet, <)$ *et* $\mathcal{C}^\bullet$ *s'identifie à un sous-groupoïde régulier du groupoïde quasi-inductif régulier* $(\Sigma(\mathcal{C}^\bullet, <)^\perp, <)$.

THÉORÈME. — *Si* $(\mathcal{C}^\bullet, <)$ *est un groupoïde fonctoriellement ordonné* ([1]) [*resp. sous-préinductif* ([2]), *resp. préinductif* ([3])], *alors* $(\Sigma(\mathcal{C}^\bullet, <)^\perp, <)$ *est un groupoïde sous-inductif* (*resp. sous-inductif, resp. inductif*).

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 1963; *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1198, 1891, 2080 et 2280.

([2]) *Élargissements de catégories*, Sem. Topologie et Géométrie différentielle (Ehresmann), III, Paris, 1961. — *Groupoïdes sous-inductifs*, multigraphié, Paris; *Ann. Inst. Fourier* (sous presse).

([3]) *Sous-structures et catégories ordonnées*, multigraphié, Paris, avril 1963; *Fund. Math.* (sous presse).

([4]) *Structures quotient*, multigraphié, Paris, juin 1963; *Comm. Mat. Helv.* (sous presse); *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5031 (la définition du foncteur Z, p. 5032, doit être modifiée, mais la caractérisation d'une $\mathcal{H}_1$-projection est correcte; *voir* article précédent).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Construction duale de la construction d'une Note précédente.* Note (*) de Mme **Nimet Deutsch**, présentée par M. Jean Leray.

Suite d'une Note précédente ([1]).

1. Soit $\mathcal{C}_0$ la sous-catégorie de $\mathcal{C}$ ([2]) des couples d'interpolation vérifiant l'hypothèse (I) ([1]). A tout couple d'interpolation d'espaces tonnelés (X_1, X_2) de $\mathcal{C}_0$ [resp. à tout couple de $\mathcal{C}_0$ (Y_1, Y_2)], on associe un « *foncteur dual d'interpolation* », c'est-à-dire par définition un foncteur contravariant noté $\mathcal{N}_\varepsilon(a, X_i)$ [resp. $\mathcal{N}_\gamma(a, Y_i)$], de la catégorie $\mathcal{C}_0$ dans la catégorie $\mathcal{G}$, plus fin que le foncteur $(E_1, E_2) \rightsquigarrow E'_1 \cap E'_2$ et moins fin que le foncteur $(E_1, E_2) \rightsquigarrow E'_1 + E'_2$.

On détermine ensuite des conditions sur les espaces (X_1, X_2) et (Y_1, Y_2) pour que pour tout couple d'espaces séparés de $\mathcal{C}_0$ on ait

$$N_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2) = (M_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2))',$$
$$N_\gamma(a; Y_1, Y_2; E_1, E_2) = (M_\gamma(a; Y_1, Y_2; E_1, E_2))'.$$

2. Soit (E_1, E_2) un couple de $\mathcal{C}_0$.

Lemme 1. — *Si*

$$u \in (X_1 \cap X_2) \otimes_\pi (E_1 \cap E_2) \quad [\textit{resp. } (Y'_1 \cap Y'_2) \otimes_\pi (E_1 \cap E_2)] \quad (^3),$$

u définit une application linéaire continue $\tilde{u}$ *de* $(X_i)'_c$ *dans* E_i $(i = 1, 2)$ *(resp. de* Y_i *dans* E_i*). L'application* $G^\varepsilon_{(E_i)} : u \to \tilde{u}$ *(resp.* $G^\gamma_{(E_i)}$*) est continue de* $(X_1 \cap X_2) \otimes_\pi (E_1 \cap E_2)$ *dans* $\mathfrak{M}_\varepsilon(X_1, X_2; E_1, E_2)$ [*resp. de* $(Y'_1 \cap Y'_2) \otimes_\pi (E_1 \cap E_2)$ *dans* $\mathfrak{M}_\gamma(Y_1, Y_2; E_1, E_2)$].

Soit a un vecteur de $X'_1 + X'_2$ (resp. $Y_1 + Y_2$); soit $J^\varepsilon_{(a, E_i)}$ (*resp.* $J^\gamma_{(a, E_i)}$) l'injection de $[(X_1 \cap X_2) \otimes_\pi (E_1 \cap E_2)]'$ (resp. $[(Y'_1 \cap Y'_2) \otimes_\pi (E_1 \cap E_2)]'$), définie par

$$J^{\mathfrak{S}}_{(a, E_i)} = a \otimes Z \qquad \text{pour tout} \quad Z \in E'_1 + E'_2, \quad \mathfrak{S} = \varepsilon \text{ ou } \gamma.$$

Notons ${}^t G^\varepsilon_{(E_i)}$ (resp. ${}^t G^\gamma_{(E_i)}$) l'application transposée de $G^\varepsilon_{(E_i)}$ (resp. $G^\gamma_{(E_i)}$). Nous poserons alors

$$\begin{cases} \mathcal{N}_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2) = (J^\varepsilon_{(a, E_i)})^{-1}[{}^t G^\varepsilon_{(E_i)}(\mathfrak{M}'_\varepsilon(X_1, X_2; E_1, E_2))], \\ \mathcal{N}_\gamma(a; Y_1, Y_2; E_1, E_2) = (J^\gamma_{(a, E_i)})^{-1}[{}^t G^\gamma_{(E_i)}(\mathfrak{M}'_\gamma(Y_1, Y_2; E_1, E_2))] \end{cases}$$
$$\mathfrak{M}'_\varepsilon(X_1, X_2; E_1, E_2) = (\mathfrak{M}_\varepsilon(X_1, X_2; E_1, E_2))';$$
$$\mathfrak{M}'_\gamma(Y_1, Y_2; E_1, E_2) = (\mathfrak{M}_\gamma(Y_1, Y_2; E_1, E_2))].$$

Si nous notons $\mathcal{J}^\varepsilon_{(a, E_i)}$ (resp. $\mathcal{J}^\gamma_{(a, E_i)}$) l'injection naturelle de $\mathcal{N}_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2)$ [resp. $\mathcal{N}_\gamma(a; Y_1, Y_2; E_1, E_2)$] dans $E'_1 + E'_2$, nous munirons alors $\mathcal{N}_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2)$ [resp. $\mathcal{N}_\gamma(a; X_1, X_2; E_1, E_2)$] de la topologie localement convexe la moins fine rendant continues les applications $J^\varepsilon_{(a, E_i)}$ et $\mathcal{J}^\varepsilon_{(a, E_i)}$ (resp. $J^\gamma_{(a, E_i)}$ et $\mathcal{J}^\gamma_{(a, E_i)}$).

PROPOSITION 1 :

$$(E_i) \rightsquigarrow \mathfrak{M}_\varepsilon(u; X_1, X_2; E_1, E_2) \quad \textit{et} \quad (E_i) \rightsquigarrow \mathfrak{M}_\gamma(u; Y_1, Y_2; E_1, E_2)$$

définissent des foncteurs duals d'interpolation.

3. PROPOSITION 2. — *Si* (X_1, X_2) *est un couple d'interpolation de* $\mathcal{C}_0$:

1° *Six propriétés suivantes sont équivalentes :*

(i) *L'identité de* $X_1 + X_2$ *est adhérente à* $(X'_1 \cap X'_2) \otimes (X_1 \cap X_2)$ dans $\bigcap_{i=1,2} \mathcal{L}_c(X_i, X_i)$;

(ii) $(X'_1 \cap X'_2) \otimes (X_1 \cap X_2)$ *est dense dans* $\bigcap_{i=1,2} \mathcal{L}_c(X_i, X_i)$;

(iii) *Pour tout couple* (F_1, F_2) *de* $\mathcal{C}_1$, $(X'_1 \cap X'_2) \otimes (F_1 \cap F_2)$ *est dense dans* $\bigcap_{i=1,2} \mathcal{L}_c(X_i, F_i)$;

(iv) *Pour tout couple* (F_1, F_2) *de* $\mathcal{C}_0$, $(F'_1 \cap F'_2) \otimes (X_1 \cap X_2)$ *est dense dans* $\bigcap_{i=1,2} \mathcal{L}_c(F_i, X_i)$;

(v) *Pour tout couple* (F_1, F_2) *de* $\mathcal{C}_0$, $(F_1 \cap F_2) \otimes (X_1 \cap X_2)$ *est dense dans*

$$\mathfrak{M}_\varepsilon(X_1, X_2; F_1, F_2) = \mathfrak{M}_\varepsilon(F_1, F_2; X_1, X_2);$$

(vi) *Pour tout ensemble de parties convexes équilibrées* $\mathfrak{S}_i$ *de* E_i $(i = 1, 2)$, *si* u *est dans* $\bigcap_{i=1,2} \mathcal{L}_{\mathfrak{S}_i}(F_i, E_i)$ *et si* u *transforme toute partie relativement compacte de* $\mathfrak{S}_i$ *en une partie relativement compacte de* X_i $(i = 1, 2)$, u *est adhérent à*

$$(F_1 + F_2)' \otimes (X_1 \cap X_2) \quad \textit{dans} \quad \bigcap_{i=1,2} \mathcal{L}_{\mathfrak{S}_i}(F_i, X_i).$$

2° *Les deux propriétés suivantes sont équivalentes :*

(i′) *L'identité de* $X_1 + X_2$ *est adhérente à*

$$(X'_1 \cap X'_2) \otimes (X_1 \cap X_2) \quad \textit{dans} \quad \bigcap_{i=1,2} \mathcal{L}_\gamma(X_i, X_i);$$

(ii′) *Pour tout couple* (E_1, E_2) *de* $\mathcal{C}_0$, $(X'_1 \cap X'_2) \otimes (E_1 \cap E_2)$ *est dense dans* $\bigcap_{i=1,2} \mathcal{L}_\gamma(X_i, E_i)$.

Nous dirons qu'un couple (Z_1, Z_2) vérifie l'hypothèse de γ-*équiapproximation* respectivement pour $\gamma = s$, c ou b, si l'hypothèse (i′) de la proposition 2 est vérifiée respectivement pour $\gamma = s$, c ou b. *Équiapproximation* signifiera toujours la c-équiapproximation.

Nous allons considérer un couple (X_1, X_2) de $\mathcal{C}_0$ d'espaces séparés vérifiant l'hypothèse (I) et l'hypothèse d'équiapproximation, et trois couples (Y_1^γ, Y_2^γ) $(\gamma = s, c, b)$ d'espaces séparés vérifiant l'hypothèse (I) [2] et l'hypothèse de γ-équiapproximation respectivement pour $\gamma = s$, c et b.

On a alors le

THÉORÈME 1. — *Pour tout couple* (E_1, E_2) *d'espaces séparés de* $\mathcal{C}_0$:

1° $N_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2) = (M_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2))'$;

$N_\gamma(a; Y_1, Y_2; E_1, E_2) = (M_\gamma(a; Y_1, Y_2; E_1, E_2))'$;

2° *Si l'une des hypothèses suivantes est réalisée :*

a. $E_1 \subset E_2$;

b. E_1 et E_2 *sont du type* $\mathcal{FS}$, $\mathcal{DS}$ (4) *ou Banach réflexifs, alors la topologie de* $(M_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2))'_b$ *est plus fine que celle de* $N_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2)$.

COROLLAIRE. — 1° *Si* X_1, X_2; E_1 *et* E_2 *sont nucléaires du type* $\mathcal{DF}$, *alors les espaces* $N_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2)$ *et* $(M_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2))'_b$ *sont isomorphes.*

2° *Si* Y_1^b, Y_2^b, E_1 *et* E_2 *sont des espaces de Banach et si* E_1 *et* E_2 *sont des espaces réflexifs* (5), *alors les espaces* $N_b(a; Y_1^b, Y_2^b; E_1, E_2)$ *et* $(M_b(a; Y_1, Y_2; E_1, E_2))'_b$ *sont isomorphes.*

Remarque. — Si les hypothèses du théorème 1 sont réalisées, on peut identifier ${}^tG^\varepsilon_{(E_i)}$ (resp. ${}^tG^\gamma_{(E_i)}$) à l'identité et, par suite, $N_\varepsilon(a; X_1, X_2; E_1, E_2)$ [resp. $N_\gamma(a; Y_1, Y_2; E_1, E_2)$] apparaît comme l'espace des vecteurs b de $E'_1 + E'_2$ tels que

$$a \otimes b \in \mathfrak{M}'_\varepsilon(X_1, X_2; E_1, E_2) \quad [\text{resp. } \mathfrak{M}'_\gamma(Y_1, Y_2; E_1, E_2)].$$

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) N. DEUTSCH, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3796.

(2) *Cf.* note (1).

(3) $\otimes_\pi$ désigne le produit tensoriel π, *cf.* A. GROTHENDIECK, *Ann. Inst. Fourier*, 4, 1952, p. 73-112.

(4) $\mathcal{FS}$, Fréchet-Schwartz; $\mathcal{DS}$, dual de Fréchet-Schwartz. *Cf.* A. GROTHENDIECK, *Summa Bras. Math.*, 3, fasc. 6, 1954.

(5) Réflexifs au sens de Bourbaki. *Cf.* BOURBAKI, *E. V. T.*, XVIII, (V), chap. 4, § 3, n° 3.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Fonctionnelles sous-différentiables.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Moreau**, présentée par M. Jean Leray.

1. Définitions. — Soit E un espace vectoriel topologique sur le corps des réels, E' son dual topologique, muni de la topologie faible. Soit f une fonction à valeurs dans $\bar{\mathbf{R}} = [-\infty, +\infty]$; quitte à prolonger cette fonction avec la valeur $+\infty$ hors de son domaine initial, nous la supposons partout définie sur E. La locution suivante a été introduite dans une précédente Note [1] :

On dit que $a' \in E'$ *est un sous-gradient de la fonction* f *au point* $x_0 \in E$ *si,* $f(x_0)$ *étant fini, la fonction* $x \to \langle x, a' \rangle + f(x_0)$ (fonction affine continue de « pente » a', prenant au point x_0 la même valeur que f) *minore* f *partout sur* E. On notera $\partial f(x_0) \subset E'$ l'ensemble [2] des sous-gradients de f au point x_0; si cet ensemble est non vide, on dira que f est *sous-différentiable* au point x_0 [ce qui implique que f ne prend nulle part la valeur $-\infty$ et que $f(x_0)$ est fini; évidemment, si f est sous-différentiable en tout point de E, elle est convexe et semi-continue inférieurement, puisque enveloppe supérieure d'une famille de fonctions affines continues] [3].

Conformément à une autre Note [4], nous désignons par $\Gamma(E)$ l'ensemble des $f \in \bar{\mathbf{R}}^E$ qui sont enveloppes supérieures de famille de fonctions affines continues et par $\Gamma_0(E)$ l'ensemble des éléments de $\Gamma(E)$ autres que les deux constantes $+\infty$ et $-\infty$ (enveloppe supérieure de la famille vide). Dans le cas particulier usuel où E est *localement convexe séparé*, on montre [5] que $\Gamma_0(E)$ coïncide avec l'ensemble des fonctions à valeurs dans $]-\infty, +\infty]$, *convexes, semi-continues inférieurement* et non partout égales à $+\infty$.

2. Usage de la fonction polaire. — En introduisant la fonction $f^* \in \Gamma(E')$, dite *fonction polaire* de f,

$$f^*(x') = \sup_{x \in E} [\langle x, x' \rangle - f(x)]$$

on a, si l'on suppose $f(x_0)$ fini,

$$\partial f(x_0) = \{x' \in E' : f(x_0) + f^*(x') - \langle x_0, x' \rangle \leqq 0\} \tag{1}$$

(où l'on peut indifféremment remplacer $\leqq$ par $=$); cela montre que $\partial f(x_0)$ est un ensemble convexe fermé dans E'.

Pour toute $f \in \bar{\mathbf{R}}^E$, la fonction f^{**} (polaire de la polaire) est la plus grande fonction de $\Gamma(E)$ minorant f (enveloppe supérieure des minorantes affines continues de f) ou Γ-*régularisée* de cette fonction et l'on a les implications

$$\begin{aligned} \partial f(x_0) \neq \emptyset \quad &\Rightarrow \quad f(x_0) = f^{**}(x_0), \\ f(x_0) = f^{**}(x_0) \quad &\Rightarrow \quad \partial f(x_0) = \partial f^{**}(x_0), \\ x'_0 \in \partial f(x_0) \quad &\Rightarrow \quad x_0 \in \partial f^*(x'_0). \end{aligned}$$

3. Cas de sous-différentiabilité. — Il résulte de (1) que f, supposée dans Γ_0 (E) et finie à l'origine O_E de E, est sous-différentiable en ce point si et seulement si sa fonction polaire f^* présente un minimum dans E'.

Une condition suffisante pour cela est que f^* soit une fonction *inf-compacte* ([4]) sur E' faible, c'est-à-dire que, pour tout $k \in \mathbf{R}$, l'ensemble $S(k) = \{x' \in E' : f^*(x') \leq k\}$ soit compact dans E' faible [d'ailleurs, comme f^* est convexe et semi-continue inférieurement, cela équivaut simplement à l'existence d'un $k_0 > \inf f^*(E')$ tel que $S(k_0)$ soit compact].

De même, pour que $f \in \Gamma_0(E)$ soit sous-différentiable *en tout point* de E, il suffit que f^* soit *inf-compacte dans toutes les directions*, c'est-à-dire que, quelle que soit l, forme linéaire continue sur E', la fonction $f^* + l$ soit inf-compacte.

Une condition d'un autre genre est la suivante : si f, à valeurs dans $]-\infty, +\infty]$, est *convexe* sur E et si elle est *majorée sur un voisinage du point* x_0, elle est sous-différentiable en ce point (noter que l'hypothèse équivaut ici à la *continuité* de la fonction convexe f sur l'intérieur de l'ensemble $\{x \in E : f(x) < +\infty\}$).

4. Différentiabilité faible et sous-différentiabilité. — Si une fonction *convexe* f est *faiblement différentiable* au point $x_0 \in E$ (ou, *a fortiori*, pour un espace E normé, si f est différentiable au sens de Fréchet), il est immédiat qu'elle est sous-différentiable en ce point et que l'ensemble $\partial f(x_0)$ est réduit à un seul élément.

Réciproquement, si l'on suppose $f \in \Gamma_0(E)$ et f^* inf-compacte, l'hypothèse que $\partial f(O_E)$ est réduit à un seul élément (c'est-à-dire que le minimum de f^* est strict) implique la différentiabilité faible de f au point O_E. Plus généralement, si $f \in \Gamma_0(E)$ et si f^* est inf-compacte, on peut, à partir de l'ensemble $\partial f(O_E)$, certainement non vide, déterminer la dérivée de f dans toute direction issue de O_E.

De même, si f^* est inf-compacte dans toutes les directions et strictement convexe, f, supposée appartenir à $\Gamma_0(E)$, est faiblement différentiable en tout point de E.

5. Sous-différentiabilité d'une somme. — Soient f et g quelconques dans $\overline{\mathbf{R}}^E$ et soit $x \in E$; on trouve immédiatement

$$\partial f(x) + \partial g(x) \subset \partial(f+g)(x).$$

Il est important de préciser des cas où cette inclusion est une égalité :

Si f et g appartiennent à $\Gamma_0(E)$ et si f^* est inf-compacte dans toutes les directions sur E', on a, pour tout $x \in E$,

$$\partial(f+g)(x) = \partial f(x) + \partial g(x). \tag{2}$$

Si f et g appartiennent à $\Gamma_0(E)$, si f^* est inf-compacte et si g prend une valeur finie au point O_E on a (2) pour tout $x \in E$.

Si f et g appartiennent à Γ_0 (E), si l'une d'entre elles est partout finie et continue sur E et si l'une des deux fonctions polaires f^* et g^* est partout finie et continue sur E′, on a (2) pour tout $x \in$ E.

Noter que, dans tout ce qui précède, il est indifférent de remplacer la topologie initiale de E par toute autre topologie donnant le même dual; la notion de sous-différentiabilité, ainsi que l'ensemble Γ (E) sont inaltérés par ce changement de topologie. De même, sur E′, on pourra prendre, au lieu de la topologie faible de dual de E, une topologie localement convexe plus fine pourvu qu'elle donne les mêmes formes linéaires continues : ce changement de topologie est avantageux si l'on doit, comme ci-dessus, invoquer la continuité d'une fonction numérique sur E′; au contraire, la topologie faible reste préférable pour invoquer une compacité.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1069, résumant : J.-J. Moreau, *Applications « prox »*, Faculté des Sciences de Montpellier, Séminaires de Mathématiques 1963 (multigraphié, 20 pages).

(2) Là où nous écrivons de la sorte $a' \in \partial f(x_0)$, T. Rockafellar, *Convex functions and dual extremum problems* (*Thesis*, 1963, Harvard University) (exploitant la même idée dans le cas $E = \mathbf{R}^n$) emploie la notation $a' = \partial f(x_0)$ qui nous semble malencontreuse, ce signe = n'exprimant pas une équivalence entre les deux membres. Sous le nom de *generalized gradient*, la notion de sous-gradient intervient dans : G. J. Minty, *On the monotonicity of the gradient of a convex function*, à paraître dans *Pacific Journ. of Math.*

(3) Pour la démonstration des faits énoncés dans la présente Note et diverses considérations du même ordre, *voir* J.-J. Moreau, *Étude locale d'une fonctionnelle convexe*, Faculté des Sciences de Montpellier, Séminaires de Mathématiques, 1963 (multigraphié, 25 pages); ces démonstrations reposent essentiellement sur la théorie de l'*inf-convolution*.

(4) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5047, développé dans J.-J. Moreau, *Inf-convolution*, Faculté des Sciences de Montpellier, Séminaires de Mathématiques, 1963 (multigraphié, VI + 42 pages).

(5) J.-J. Moreau, *Fonctions convexes en dualité*, Faculté des Sciences de Montpellier, Séminaires de Mathématiques, 1962 (multigraphié, 18 pages).

(*Faculté des Sciences, Montpellier.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Un théorème de décomposition pour les variétés cosymplectiques homogènes.* Note (*) de Mlle **Maria Luisa Bruschi**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Théorème de décomposition pour G/K *homogène cosymplectique* G *compacte et à algèbre horizontale semi-simple.* — Une variété cosymplectique est une variété V de dimension impaire $2n+1$ sur laquelle sont données une 1-forme ω et une 2-forme F fermées et telles que $\omega \wedge F^n \neq 0$ en tout point. (Variété = variété C^∞, formes C^∞.) Il existe alors sur V un champ vectoriel E univoquement déterminé par les conditions

$$i(E)\,F = 0, \qquad i(E)\,\omega = 1,$$

et les formes ω et F sont invariantes pour ce champ.

La structure cosymplectique est dite régulière si l'espace B des courbes intégrales de E admet une structure de variété différentiable pour laquelle la projection $p : V \to B$ est différentiable.

Si V est compacte et la structure régulière, alors $p : V \to B$ est un fibré principal de fibre et groupe S^1 et base symplectique B (la structure symplectique étant définie par l'unique 2-forme dont l'image par p^* est F). La classe caractéristique à coefficients réels de ce fibré est nulle, donc si $H^2(B, Z)$ n'a pas de torsion le fibré est certainement trivial.

Supposons V = G/K, compacte (G groupe de Lie, K sous-groupe fermé), F et ω invariantes par G. G est supposé effectif sur V. Soit $\pi : G \to V$ la projection canonique, et $\tilde{F} = \pi^* F$. Posons

$$\mathfrak{h} = \{X \in \underline{G};\ i(X)\,\tilde{F} = 0\}.$$

$\mathfrak{h}$ est une sous-algèbre de Lie de $\underline{G}$ contenant $\underline{K}$, et $\dim \mathfrak{h} = \dim \underline{K} + 1$. Le groupe connexe H_0 corsespondant à $\mathfrak{h}$ peut ne pas être fermé dans G (on construit aisément un exemple pour G = tore de dimension 3 et $K = \{e\}$); de ce fait, contrairement à ce qui se passe dans le cas pfaffien (1), une structure cosymplectique homogène peut ne pas être régulière.

Pour la terminologie et certains résultats utilisés dans la suite, *voir* (2).

Supposons que l'algèbre horizontale associée à $\underline{G}$ est semi-simple [ce qui est le cas si $b_1(V) = 1$]. Alors le champ vectoriel E est un champ de Killing, et, si $\mathfrak{l}_E$ est la droite correspondante dans $\underline{G}$, on a

$$\underline{G} = \mathfrak{l}_E [\times \underline{G}, \underline{G}],$$

$\mathfrak{l}_E$ = centre de $\underline{G}$, et $\mathfrak{g}' = [\underline{G}, \underline{G}]$ antiisomorphe à l'algèbre horizontale associée à $\underline{G}$, donc semi-simple.

La restriction F′ de $\tilde{F}$ à $\mathfrak{g}' \times \mathfrak{g}'$ est une 2-forme fermée sur $\mathfrak{g}'$ semi-simple, donc $F' = d\varphi'$. Si φ est la 1-forme sur $\underline{G}$ qui coïncide avec φ' sur $\mathfrak{g}'$ et

est nulle sur $\mathfrak{l}_E$, on a $\tilde{F} = d\varphi$. Le sous-groupe fermé de G

$$H = \{ g \in G ; (\mathrm{Ad}\, g)^* \varphi = \varphi \}$$

a $\mathfrak{h}$ pour algèbre de Lie, et contient K.

Si de plus G *est compact* on peut démontrer, par des raisonnements tout à fait analogues à ceux utilisés dans ([3]) (pour le cas où G est semi-simple), que H est le centralisateur d'un tore dans G, donc connexe. Il s'ensuit qu'il existe un groupe semi-simple compact transitif sur G/H, laissant invariante la forme fondamentale, donc que G/H est un S-espace (en particulier, il est simplement connexe). H étant fermé, la structure cosymplectique donnée sur G/K est régulière; G/K → G/H est naturellement un fibré principal en cercles, dont les fibres coïncident avec les orbites de E. D'autre part $H^*(G/H, Z)$ n'a pas de torsion, donc le fibré est trivial (on peut le voir aussi en remarquant que ω définit une connexion à courbure nulle sur ce fibré à base simplement connexe, donc le groupe d'holonomie de ω est réduit à l'élément neutre).

THÉORÈME. — *Soit* G/K *un espace cosymplectique homogène, à* G *compact. Si l'algèbre horizontale associée à* $\underline{G}$ *est semi-simple* (*en particulier si* $b_1(G/K) = 1$], *alors*

$$G/K \approx (G/H) \times S^1,$$

où G/H *est un S-espace.*

(*) Séance du 25 novembre 1963.

([1]) BOOTHBY-WANG, *Ann. Math.*, 68, nº 3, 1958, p. 721-734.

([2]) LICHNEROWICZ, *Rendiconti di Mat.*, 22, 1963, p. 197-244.

([3]) LICHNEROWICZ, *Some problems on transformations of riemannian and kählerian manifolds*, Princeton, Notes poligraphiées.

([4]) LIBERMANN, *Sur les automorphismes infinitésimaux des structures symplectiques et des structures de Cartan.* Coll. int. de Géométrie différentielle. C. B. R. M., 1959, p. 37-59.

GÉOMÉTRIE RIEMANNIENNE. — *Sur les variétés* (4/23)-*pincées de dimension* 5. Note (*) de M. **Marcel Berger**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On démontre que le groupe de cohomologie réelle de dimension 2 d'une variété riemannienne de dimension 5 est nul si cette variété est (4/23)-pincée.

1. Soit V une variété riemannienne compacte orientée, $T_x(V)$ l'espace tangent à V en x. Si $v, w \in T_x(V)$, on notera (v, w) leur produit scalaire et $|v|$ la norme de v; plus généralement, si σ, τ sont deux tenseurs de même type de V, l'extension du produit scalaire à ces tenseurs sera notée (σ, τ) et $|\sigma|$ sera la norme de σ. Si $R(x, y)$ est l'endomorphisme de courbure de V et $\{e_i\}$ une base orthonormée de $T_x(V)$, on posera

$$R_{ij,kh} = (R(e_i, e_j)e_h, e_k);$$

en particulier, la courbure sectionnelle de V pour le plan P de $T_x(V)$ engendré par e_i et e_j sera

$$\rho(P) = \rho(e_i, e_j) = \rho_{ij} = R_{ij,ij}.$$

On dira que V est *k-pincée* si $k \leq \rho(P) \leq 1$ pour tout plan P de $T_x(V)$ et ce pour tout $x \in V$.

Les définitions et notations pour le calcul extérieur sur V seront celles de [2] et [3]; si α est une p-forme de V, sa dérivée covariante sera $\nabla\alpha$ sa différentielle extérieure $d\alpha$, sa codifférentielle $\delta\alpha$ et son laplacien $\Delta\alpha = d\delta\alpha + \delta d\alpha$. On a

$$(\delta\alpha)_{i_2,\ldots,i_p} = -\nabla_i \alpha^i{}_{i_2,\ldots,i_p}$$

(dans cette formule et dans toutes celles de cette Note est utilisée la convention de sommation d'un indice figurant à la fois en haut et en bas). On désigne par η la forme élément de volume de V; le produit scalaire global de α et de β est

$$\langle \alpha, \beta \rangle = \int_V (\alpha, \beta)\,\eta$$

et la norme globale $\|\alpha\|$ de α telle que

$$\|\alpha\|^2 = \int_V |\alpha|^2 \eta.$$

On a, quelle que soit α,

$$\langle \alpha, \Delta\alpha \rangle = \|d\alpha\|^2 + \|\delta\alpha\|^2$$

et, si α est une fonction

$$\langle 1, \Delta\alpha \rangle = \int_V \Delta\alpha.\eta.$$

La formule fondamentale utilisée dans cette Note est la formule (2.3) de [([3]), p. 4]

$$\frac{1}{2}\Delta(|\alpha|^2) = (\alpha, \Delta\alpha) - |\nabla\alpha|^2 + (2(p-1)!)^{-1}Q_p(\alpha), \tag{1}$$

où

$$Q_p(\alpha) = (p-1)\,R_{kl,\,mn}\,\alpha^{kli_3,\ldots,i_p}\alpha^{mn}{}_{i_3,\ldots,i_p} - 2R_{kl}\,\alpha^{li_3,\ldots,i_p}\alpha^{k}{}_{i_3,\ldots,i_p}.$$

2. Dorénavant, V est de dimension 5 et k-pincée; et α est une 2-forme harmonique. On pose

$$\beta = \frac{1}{2}(\alpha \wedge \alpha), \qquad \text{d'où} \qquad d\beta = 0,$$

mais en général $\delta\beta \neq 0$. Dans ce paragraphe, tous les calculs sont relatifs à un point fixe $x \in V$. Il est classique qu'il existe une base orthonormée $\{e_i\}$ $(i = 1, 2, 3, 4, 5)$ de $T_x(V)$ telle que, si sa base duale est $\{e_i^*\}$, alors

$$\alpha = ue_1^* \wedge e_2^* + ve_3^* \wedge e_4^* \qquad (u,\ v = \text{nombres réels}).$$

Dans ce paragraphe tous les calculs sont relatifs à une telle base; alors

$$|\alpha|^2 = u^2 + v^2, \qquad \beta = uv(e_1^* \wedge e_2^* \wedge e_3^* \wedge e_4^*), \qquad |\beta|^2 = u^2v^2.$$

Un calcul direct montre que

$$\frac{1}{2}Q_2(\alpha) = -(\rho_{13} + \rho_{14} + \rho_{15} + \rho_{23} + \rho_{24} + \rho_{25})\,u^2$$
$$- (\rho_{31} + \rho_{32} + \rho_{35} + \rho_{41} + \rho_{42} + \rho_{45})\,v^2 + 4R_{12,34}\,uv.$$

De ce que V est k-pincée et de la majoration (7) de [([1]), p. 69], on déduit

$$\frac{1}{2}Q_2(\alpha) \leqq -6k|\alpha|^2 + \frac{8}{3}(1-k)\,|\beta|. \tag{2}$$

De même, pour la 4-forme β, on obtient

$$\frac{1}{2}Q_4(\beta) \leqq -24k|\beta|^2. \tag{3}$$

On majore maintenant $|\delta\beta|$. Puisque

$$\beta_{ijkh} = \alpha_{ij}\alpha_{kh} + \alpha_{ik}\alpha_{hj} + \alpha_{ih}\alpha_{jk},$$

c'est que

$$(\delta\beta)_{abc} = -(\nabla_i\alpha^i_a)\,\alpha_{bc} - (\nabla_i\alpha^i_b)\,\alpha_{ca} - (\nabla_i\alpha^i_c)\,\alpha_{ab}$$
$$- \alpha^i_a(\nabla_i\alpha_{bc}) - \alpha^i_b(\nabla_i\alpha_{ca}) - \alpha^i_c(\nabla_i\alpha_{ab}).$$

Mais $\delta\alpha = 0$ entraîne $\nabla_i\alpha^i_a = 0$; de plus, il existe au plus, a étant donné, un i tel que $\alpha^i_a \neq 0$; donc $(\delta\beta)_{abc}$ est la somme d'au plus trois termes non nuls, d'où

$$|\delta\beta|^2 \leqq 3\sum_{a<b<c}\left((\alpha^i_a)^2(\nabla_i\alpha_{bc})^2 + (\alpha^i_b)^2(\nabla_i\alpha_{ca})^2 + (\alpha^i_c)^2(\nabla_i\alpha_{ab})^2\right).$$

On vérifie que le coefficient de α_{12}^2 (et aussi celui de α_{34}^2) dans cette somme comprend au plus une fois chacun des différents $(\nabla_i \alpha_{bc})^2$, donc

$$|\delta\beta|^2 \leq 3\,|\alpha|^2 |\nabla\alpha|^2. \tag{4}$$

3. Les inégalités (2), (3), (4) ne font plus intervenir la base particulière choisie pour $T_x(V)$, on peut donc les intégrer sur V. De (4), on déduit

$$\|\delta\beta\|^2 \leq 3 \int_V |\alpha|^2 |\nabla\alpha|^2 \eta. \tag{5}$$

De (1) et (3),

$$\|\delta\beta\|^2 \geq \|\nabla\beta\|^2 + 4k\|\beta\|^2 \geq 4k\|\beta\|^2. \tag{6}$$

Pour majorer $\int_V |\alpha|^2 |\nabla_\alpha|^2 \eta$, on utilise (1) et (2)

$$\frac{1}{2}|\alpha|^2 \Delta(|\alpha|^2) = -|\alpha|^2|\nabla\alpha|^2 + \frac{1}{2}|\alpha|^2 Q_2(\alpha)$$
$$\leq -|\alpha|^2|\nabla\alpha|^2 + \frac{8}{3}(1-k)\,|\beta|.|\alpha|^2 - 6k|\alpha|^4.$$

Mais

$$\frac{1}{2}|\alpha|^2\Delta(|\alpha|^2) = \frac{1}{4}\Delta(|\alpha|^4) + \frac{1}{2}(d(|\alpha|^2))^2, \qquad \text{d'où} \qquad \int_V |\alpha|^2 \Delta(|\alpha|^2)\,\eta \geq 0.$$

Puis

$$\int_V |\alpha|^2|\nabla\alpha|^2\eta \leq \frac{8}{3}(1-k)\int_V |\beta|.|\alpha|^2\eta - 6k\int_V |\alpha|^4\eta. \tag{7}$$

Comparant (5), (6), (7) on obtient

$$\int_V (18k|\alpha|^4 - 8(1-k)\,|\beta|.|\alpha|^2 + 4k|\beta|^2)\,\eta \leq 0. \tag{8}$$

La fonction sous le signe somme s'écrit, en $x \in V$ (avec u, v du paragraphe 2)

$$f = 18k(u^2+v^2)^2 - 8(1-k)\,uv(u^2+v^2) + 4ku^2v^2.$$

Un calcul élémentaire de minimum montre que, si $k > 4/23$, alors $f \geq 0$ et $f = 0$ seulement si $u = v = 0$. Donc, si $k > 4/23$, c'est que $\alpha = 0$. Comme les 2-formes harmoniques de V correspondent exactement au groupe $H^2(V, R)$ de cohomologie réelle de dimension 2 de V, on a démontré le

Théorème 1. — *Soit* V *une variété riemannienne compacte orientée k-pincée de dimension* 5 *et telle que* $k > 4/23$. *Alors* $H^2(V, R) = 0$.

4. De considérations analogues on va déduire le :

Théorème 2. — *Soit* V *une variété riemannienne compacte orientée k-pincée de dimension* 4 *et telle que* $k > 4/17$. *Alors tout élément non nul de* $H^2(V, R)$ *est de carré non nul.*

Corollaire. — *Si* V *est homéomorphe à* $S^2 \times S^2$, *alors* $k \leq 4/17$.

On considère α et β comme précédemment. L'inégalité (5) reste valable, mais (2) est à modifier en

$$(2') \qquad \frac{1}{2} Q_2(\alpha) \leq -4k|\alpha|^2 + \frac{8}{3}(1-k)|\beta|,$$

d'où

$$(7') \qquad \int_V |\alpha|^2 |\nabla\alpha|^2 \eta \leq \frac{8}{3}(1-k)\int_V |\beta|.|\alpha|^2\eta - 4k\int_V |\alpha|^4\eta.$$

Introduisons la fonction $g = \star\beta$ et supposons désormais que le carré de la classe de α soit nul; alors la classe de $\beta = 1/2\,(\alpha \wedge \alpha)$ est nulle, d'où

$$\int_V \beta = \int_V g\eta = 0.$$

On a

$$\|\delta\beta\|^2 = \|dg\|^2 = \langle g, \Delta g\rangle;$$

développant g selon les valeurs propres du laplacien en

$$g = \lambda_0 + \sum_i \lambda_i g_i, \qquad \text{avec} \quad \Delta g_i = \xi_i g_i,$$

on remarque que $\int_V g\eta = \lambda_0 = 0$ et, d'après [(4), théorème 1, p. 335], $\xi_i \geq 4k$ quel que soit i. D'où

$$\langle g, \Delta g\rangle \geq 4k\left(\sum_i \lambda_i^2\right) = 4k\|g\|^2 = 4k\|\beta\|^2.$$

Finalement,

$$(8') \qquad \int_V (12k|\alpha|^4 - 8(1-k)|\beta|.|\alpha|^2 + 4k|\beta|^2)\eta \leq 0.$$

La valeur critique pour k est ici $4/17$.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) M. BERGER, *Bull. Soc. math. Fr.*, 88, 1960, p. 57-71.

(2) A. LICHNEROWICZ, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie*, Dunod, Paris, 1955.

(3) A. LICHNEROWICZ, *Géométrie des groupes de transformations*, Dunod, Paris, 1958.

(4) M. OBATA, *J. Math. Soc. Japan*, 14, 1962, p. 333-340.

(*Institut de Mathématiques, Palais de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Stabilisation d'une méthode d'intégration numérique des systèmes différentiels.* Note (*) de M. **François Fraboul**, présentée par M. Henri Villat.

Application aux systèmes différentiels linéaires à coefficients constants du procédé de stabilisation d'une méthode d'intégration numérique, étudié dans les Notes (1) et (2). Exemples numériques.

1. L'étude du problème de condition initiale

$$x' = f(t, x), \qquad x(t_0) = x_0 \tag{1.1}$$

a introduit (1), sous l'hypothèse simplificatrice $(\partial f/\partial x)(t, x) = \lambda$ (constante réelle), la formule « corrector » [dans laquelle $x_{n+j} = x(t + (n+j)h)$]

$$\sum_{j=0}^{2} \alpha_j x_{n+j} - h \sum_{j=0}^{2} \beta_j f_{n+j} + m\lambda h \left[\sum_{j=0}^{2} \alpha_j^* x_{n+j} - h \sum_{j=0}^{2} \beta_j^* f_{n+j} \right] = 0, \tag{1.2}$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{llllll} \alpha_0 = -1, & \alpha_1 = 0, & \alpha_2 = 1, & \beta_0 = \frac{1}{3}, & \beta_1 = \frac{4}{3}, & \beta_2 = \frac{1}{3}, \\ \alpha_0^* = -1, & \alpha_1^* = 1, & \alpha_2^* = 0, & \beta_0^* = \frac{5}{12}, & \beta_1^* = \frac{8}{12}, & \beta_2^* = -\frac{1}{12}, \end{array} \right. \tag{1.3}$$

(1.2) est numériquement stable si et seulement si son « équation caractéristique »

$$\left\{ \begin{array}{l} f(z) = \left(1 - \frac{q}{3}\right) z^2 + q\left(m - \frac{4}{3}\right) z - 1 - q\left(m + \frac{1}{3}\right) + \frac{m}{12} q^2 (z^2 - 8z - 5) = 0 \\ \qquad (q = \lambda h) \end{array} \right. \tag{1.4}$$

a ses racines intérieures au cercle unité ($|z| < 1$). En supposant $\lambda < 0$, il a été établi (1) que (1.2) est stable pour $1/3 < m < -2/q$.

2. Supposons λ complexe, avec $\mathrm{Re}(\lambda) < 0$, nous avons démontré :

Lemme 1. — *Pour q suffisamment petit, les deux équations*

$$f(z) = 0 \quad \text{et} \quad g(z) = \left(1 - \frac{q}{3}\right) z^2 + q\left(m - \frac{4}{3}\right) z - 1 - q\left(m + \frac{1}{3}\right) = 0$$

possèdent le même nombre de racines dans le cercle unité.

Lemme 2. — *Pour que les racines* $g(z) = 0$ *soient telles que* $|z| < 1$: *il faut et il suffit que*

$$\frac{1}{3} < m < -\frac{2\,\mathrm{Re}(q)}{|q|^2} = \frac{-2\,\mathrm{Re}(\lambda)}{h|\lambda|^2}.$$

3. A désignant une matrice d'ordre s, à éléments réels indépendants de t, soit le problème

$$X' = \frac{dX}{dt} = AX, \qquad X(t_0) = X_0,$$

avec

$$(3.1)\qquad X(t)=\begin{pmatrix} x_1(t) \\ x_2(t) \\ \vdots \\ x_s(t) \end{pmatrix}, \qquad X_0=\begin{pmatrix} x_1^0 \\ x_2^0 \\ \vdots \\ x_s^0 \end{pmatrix}.$$

Cherchons une valeur approchée de X (t), à l'aide de la formule « corrector »

$$(3.2)\qquad X_{n+1}-X_{n-1}-\frac{h}{3}(X'_{n+1}+4X'_n+X'_{n-1}) + mhA.[X_n-X_{n-1}-h(-X'_{n+1}+8X'_n+5X'_{n-1})]=0.$$

Posons, d'après (1),

$$L(X(t))=-\frac{h^5}{90}X^{(5)}(\theta) \qquad \text{et} \qquad L^*(X(t))=\frac{h^4}{24}X^{(4)}(\theta^*),$$

l'erreur de troncature associée à la formule (3.2) est alors

$$(3.3)\qquad S(X(t))=L(X(t))+mhA\,L^*(X(t))=h^5\left(-\frac{1}{90}X^{(5)}(\theta)+\frac{m}{24}X^{(5)}(\theta^*)\right).$$

4. Étude de la stabilité numérique de (3.2). — Si X_{n+j} représente pour $t=t_0+(n+j)h$ la solution de (3.2) correspondant à la condition initiale (t_0, X_0) et $\overline{X}_{n+j}$, celle correspondant à $(t_0, \overline{X}_0)$, d'après (2), la formule (3.2) est numériquement stable lorsque la suite $\varepsilon_{n+j}=X_{n+j}-\overline{X}_{n+j}$ est une suite nulle. La suite $\{\varepsilon_{n+j}\}$ est une solution de (3.2) si l'on tient compte de l'égalité $X'=AX$. Envisageons donc les deux cas suivants :

a. Il existe une matrice P telle que $B=P^{-1}.A.P$ soit diagonale : posons alors $\varepsilon_{n+j}=P\eta_{n+j}$, on vérifie que chaque composante de η_{n+j} est solution de l'équation aux différences (1.2) dans laquelle on remplace λ par les différentes valeurs propres de A, soient λ_i $(i=1, 2, \ldots, s)$. Les résultats du paragraphe 2 permettent d'énoncer :

Théorème. — *Si les valeurs propres de* A *sont telles que* $\mathrm{Re}(\lambda_i)<0$, *la formule* (3.2) *est stable si et seulement si* $1/3<m<M$, M *désignant le plus petit des nombres*

$$-\frac{2\,\mathrm{Re}(\lambda_i)}{h\,|\lambda_i|^2} \qquad (i=1, 2, \ldots, s).$$

b. Si la matrice A n'est pas diagonalisable, en utilisant la réduction à la forme normale de Jordan, nous avons démontré que le théorème précédent était valable.

5. Exemples numériques. — Nous avons programmé sur l'ordinateur I. B. M. 650 du Centre de calcul de l'École Nationale Supérieure de Mécanique de Nantes, la méthode obtenue en prenant comme formule « predictor », celle de la méthode de Milne, et en itérant la formule

« corrector » (3.2) (pour $m = 0$ on retrouve ainsi la méthode de Milne). Cette méthode a été appliquée aux problèmes :

a. $x' = -x + y$; $y' = -x - y$; $x(0) = 0$; $y(0) = 1$. Dans ce cas, les valeurs propres de la matrice A sont $-1 + i$ et $-1 - i$.

b. $x' = -x + y$; $y' = -y$; $x(0) = y(0) = 1$. Ici les valeurs propres de A sont égales à -1.

En prenant $m = 0{,}4$, valeur pour laquelle la méthode est stable, et avec un pas $h = 0{,}05$, nous avons obtenu, au bout de 200 pas, les résultats suivants :

	Erreur absolue $\times 10^8$ sur $x(t)$.		Erreur absolue $\times 10^8$ sur $y(t)$.	
Exemple.	$m = 0$.	$m = 0{,}4$.	$m = 0$.	$m = 0{,}4$
a.............	8,44	−0,006	−8,08	−0,10
b.............	14,72	−0,058	−2,06	0,02

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) F. FRABOUL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3242.

(2) F. FRABOUL, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 598.

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — *Le problème de la séparation des variables pour les systèmes tridimensionnels scléronômes dont la fonction hamiltonienne n'est pas homogène en les momentoïdes.* Note (*) de M. **Georges Mayne**, transmise par M. Frans van den Dungen.

Ayant utilisé, dans une Note précédente [1], une méthode différente de celle de Burgatti [2] et Dall'Acqua [3] pour la détermination des types de systèmes dynamiques intégrables par séparation des variables, nous montrons que cette méthode s'applique aisément aux systèmes de fonction hamiltonienne non homogène en les momentoïdes et qu'en particulier, dans le cas de trois degrés de liberté, il existe trois types distincts de systèmes séparables rapportés à des coordonnées orthogonales.

En substituant la fonction hamiltonienne

$$\mathrm{H} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3} g^{ii} p_i^2 - \sum_{i=1}^{3} \mathrm{A}^i p_i + \mathrm{V}(x^1, \ldots, x^n)$$

dans les conditions de séparabilité de Levi Civita [4]

$$\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial p_i}\left(\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial p_j}\frac{\partial^2 \mathrm{H}}{\partial x^i \partial x^j} - \frac{\partial \mathrm{H}}{\partial x^j}\frac{\partial^2 \mathrm{H}}{\partial x^i \partial p_j}\right) - \frac{\partial \mathrm{H}}{\partial x^i}\left(\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial p_j}\frac{\partial^2 \mathrm{H}}{\partial x^j \partial p_i} - \frac{\partial \mathrm{H}}{\partial x^j}\frac{\partial^2 \mathrm{H}}{\partial p_i \partial p_j}\right) = 0$$

on obtient un polynome du quatrième degré en les p qui doit être identiquement nul. Il en résulte un système d'équations aux dérivées partielles définissant les fonctions g^{ii}, A^i et V.

$$(\mathrm{I})\quad \left\{\begin{array}{ll}
(1) & g^{ii}g^{jj}g^{kk}_{ij} - g^{ii}g^{jj}_i g^{kk}_j - g^{jj}g^{kk}_i g^{ii}_j = 0,\\
(2) & g^{ii}g^{jj}g^{ii}_{ij} - g^{ii}g^{jj}_i g^{ii}_j - g^{jj}g^{ii}_i g^{ii}_j = 0,\\
(3) & g^{ii}\mathrm{A}^j g^{ii}_{ij} - g^{ii}\mathrm{A}^j_i g^{ii}_j - \mathrm{A}^j g^{ii}_j g^{ii}_i = 0,\\
(4) & \frac{1}{2}\mathrm{A}^i g^{jj}g^{ii}_{ij} + g^{ii}g^{jj}\mathrm{A}^i_{ij} - g^{ii}g^{jj}_i\mathrm{A}^i_j - \frac{1}{2}\mathrm{A}^i g^{jj}_i g^{ii}_j - g^{jj}\mathrm{A}^i_i g^{ii}_j - \frac{1}{2}g^{jj}\mathrm{A}^i_j g^{ii}_i = 0,\\
(5) & \mathrm{A}^j g^{ii}g^{kk}_{ij} - g^{ii}\mathrm{A}^j_i g^{kk}_j - \mathrm{A}^j g^{ii}_j g^{kk}_i = 0 \qquad (i \neq j \neq k),\\
(6) & g^{ii}g^{jj}\mathrm{A}^k_{ij} - g^{ii}g^{jj}_i\mathrm{A}^k_j - g^{jj}\mathrm{A}^k_i g^{ii}_j = 0 \qquad (i, j, k = 1, 2, 3),\\
(7) & \frac{1}{2}\mathrm{A}^i\mathrm{A}^j g^{ii}_{ij} + g^{ii}\mathrm{A}^j\mathrm{A}^i_{ij} - \frac{1}{2}\mathrm{A}^i\mathrm{A}^j_i g^{ii}_j - g^{ii}\mathrm{A}^j_i\mathrm{A}^i_j - \frac{1}{2}\mathrm{A}^i_j\mathrm{A}^j g^{ii}_i - g^{ii}_j\mathrm{A}^j\mathrm{A}^i_i = 0,\\
(8) & \mathrm{A}^i\mathrm{A}^j g^{kk}_{ij} - \mathrm{A}^i\mathrm{A}^j_i g^{kk}_j - \mathrm{A}^i_j\mathrm{A}^j g^{kk}_i = 0,\\
(9) & g^{ii}g^{jj}\mathrm{V}_{,ij} + g^{ii}\mathrm{A}^j\mathrm{A}^j_{ij} + g^{jj}\mathrm{A}^i\mathrm{A}^i_{ij} - g^{ii}g^{jj}_i\mathrm{V}_{,j} - g^{ii}\mathrm{A}^j_i\mathrm{A}^j_j - \mathrm{A}^i g^{jj}_i\mathrm{A}^i_j\\
 & \qquad - g^{ii}_j g^{jj}\mathrm{V}_{,i} - g^{ii}_j\mathrm{A}^j\mathrm{A}^j_i - g^{jj}\mathrm{A}^i_j\mathrm{A}^i_i = 0,\\
(10) & g^{ii}\mathrm{A}^j\mathrm{A}^k_{ij} - g^{ii}\mathrm{A}^j_i\mathrm{A}^k_j - g^{ii}_j\mathrm{A}^j\mathrm{A}^k_i = 0,\\
(11) & g^{ii}\mathrm{A}^j\mathrm{V}_{,ij} + \mathrm{A}^i\mathrm{A}^j\mathrm{A}^i_{ij} - g^{ii}\mathrm{A}^j_i\mathrm{V}_{,j} - \mathrm{A}^i\mathrm{A}^j_i\mathrm{A}^i_j - g^{ii}_j\mathrm{A}^j\mathrm{V}_{,i} - \mathrm{A}^i_j\mathrm{A}^j\mathrm{A}^i_i = 0,\\
(12) & \mathrm{A}^i\mathrm{A}^j\mathrm{A}^k_{ij} - \mathrm{A}^i\mathrm{A}^j_i\mathrm{A}^k_j - \mathrm{A}^i_j\mathrm{A}^j\mathrm{A}^k_i = 0,\\
(13) & \mathrm{A}^i\mathrm{A}^j\mathrm{V}_{,ij} - \mathrm{A}^i\mathrm{A}^j_i\mathrm{V}_{,j} - \mathrm{A}^i_j\mathrm{A}^j\mathrm{V}_{,i} = 0,
\end{array}\right.$$

$$\mathrm{V}_{,ij} = \frac{\partial^2 \mathrm{V}}{\partial x^i \partial x^j}, \qquad \mathrm{A}^k_{ij} = \frac{\partial^2 \mathrm{A}^k}{\partial x^i \partial x^j}, \qquad g^{kk}_{ij} = \frac{\partial^2 g^{kk}}{\partial x^i \partial x^j}.$$

On montre que ce système différentiel se complète par l'adjonction des conditions

$$
\left.\begin{aligned}
&(14) \qquad \left(\frac{g_i^{jj}}{g^{jj}} - \frac{A_i^j}{A^j}\right) g_j^{kk} = 0 \qquad (k \neq j), \\
&(15) \qquad \left(\frac{g_i^{jj}}{g^{jj}} - \frac{A_i^j}{A^j}\right) A_j^k = 0 \qquad (k \neq j), \\
&(16) \qquad \left(\frac{g_i^{jj}}{g^{jj}} - \frac{A_i^j}{A^j}\right) \frac{\partial}{\partial x^j}\left(V - \frac{1}{2}\frac{A^{j2}}{g^{jj}}\right) = 0.
\end{aligned}\right\} (i \neq j)
$$

1. $g_j^{kk} \neq 0$, $k, j = 1, 2, 3$, $k \neq j$.

$$(14) \quad \rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial x^i}\log g^{jj} = \frac{\partial}{\partial x^i}\log A^j \rightarrow A^j = K_j(x^j)\, g^{jj} \qquad (j = 1, 2, 3).$$

Les conditions de compatibilité (14), (15) et (16) sont satisfaites; (1), (2) et (13) montrent que g^{ii} et V sont du type de Stäckel.

2. $g_j^{kk} = 0$, $k \neq j$.

$$g_j^{kk} = 0 \rightarrow (1) \quad g_i^{kk} g_j^{ll} = 0.$$

En particulier, $g_1^{22} = 0 \rightarrow g_3^{22}\, g_1^{33} = 0$. Pour étudier l'annulation d'une autre dérivée partielle des g^{kk}, il suffit d'opérer une permutation sur les indices.

I. $g_1^{33} = 0$.

$$
(14) \quad \begin{cases} A_1^2 g_2^{11} = 0, & A_1^2 g_2^{33} = 0, \\ A_1^3 g_3^{11} = 0, & A_1^3 g_3^{22} = 0; \end{cases}
$$

$$
(15) \quad \begin{cases} A_1^2 A_2^1 = 0, & A_1^2 A_2^3 = 0, \\ A_1^3 A_3^1 = 0, & A_1^3 A_3^2 = 0. \end{cases}
$$

A. $A_1^2 = A_1^3 = 0$.

a. $g_2^{33} \neq 0$, $g_3^{22} \neq 0$.

$$(1) \text{ et } (2) \quad \rightarrow \quad g^{11} = Z_1^2 \frac{Y_2 + W_3}{X_2 + X_3}, \qquad g^{22} = \frac{L_2}{X_2 + X_3}, \qquad g^{33} = \frac{L_3}{X_2 + X_3},$$

$$(4) \text{ et } (6) \quad \rightarrow \quad A^1 = \frac{1}{X_2 + X_3}[W_1(Y_2 + W_3) + Z_1(M_2 + M_3)],$$

$$(14) \qquad A^2 = \frac{N_2 L_2}{X_2 + X_3}, \qquad A^3 = \frac{N_3 L_3}{X_2 + X_3},$$

$$(13) \qquad j = 1, \quad i = 2 \text{ et } 3 \quad \rightarrow \quad V_{,1} = X_1 A^1,$$

$$(16) \quad i = 1 \quad j = 2 \text{ et } 3, \qquad X_1 Z_1 = \left(\frac{W_1}{Z_1}\right)' \qquad \text{et, en vertu de (13)}, \quad i = 3, j = 2.$$

$$V = \frac{1}{X_2 + X_3}\left[\frac{1}{2}\frac{W_1^2}{Z_1^2}(Y_2 + W_3) + \frac{W_1}{Z_1}(M_2 + M_3) + N_2 + N_3.\right]$$

b. $g_2^{33} = 0$, (14) $j = 3$, $i = 2$, $k = 2$, $A_2^3\, g_3^{22} = 0$.

1. $A_2^3 = 0$: de (14) et (15) apparaît l'alternative :

α. $\frac{\partial}{\partial x^3}\frac{g^{22}}{A^2} = 0$: cas particulier de I.A.*a*.

β. $g_2^{11} = A_2^1 = 0$: (1) et (2) $g^{11} = K_1^2 K_3^2, \quad g^{22} = L_2^2 L_3^2, \quad g^{33} = K_3^2,$

(4) $A^1 = K_1 K_3^2 (U_1 + U_3), \quad A^2 = L_2 L_3^2 (V_2 + V_3),$

(13) et (16) $V = K_3^2\left(\frac{1}{2}U_1^2 + U_1 U_3\right) + L_3^2\left(\frac{1}{2}V_2^2 + V_2 V_3) + S_3\right).$

2. $g_3^{22} = 0$: on montre qu'en permutant les indices 2 et 3, on retrouve l'hypothèse I.A.*b*.1.

C. $g_3^{22} = 0$: c'est l'hypothèse *b* quand on permute les indices 2 et 3.

Les hypothèses B. $A_1^2 \neq 0$, $A_1^3 \neq 0$; C. $A_1^2 = 0$, $A_1^3 \neq 0$; D. $A_1^3 = 0$, $A_1^2 \neq 0$, conduisent à des systèmes de type I.A moyennant permutation des indices 1 et 3.

II. $g_3^{22} = 0$.

$$(14) \qquad \begin{cases} A_1^2 g_2^{11} = 0, & A_1^2 g_2^{33} = 0, \\ A_3^2 g_2^{33} = 0, & A_3^2 g_2^{11} = 0; \end{cases}$$

$$(15) \qquad \begin{cases} A_1^2 A_2^1 = 0, & A_1^2 A_2^3 = 0, \\ A_3^2 A_2^3 = 0, & A_3^2 A_2^1 = 0. \end{cases}$$

On montre que les hypothèses A. $A_1^2 = A_3^2 = 0$; B $A_1^2 = 0$, $A_3^2 \neq 0$; C. $A_3^2 = 0$, $A_1^2 \neq 0$; D. $A_3^2 \neq 0$, $A_1^2 \neq 0$, qu'on peut faire à partir de ces relations ne donnent pas lieu à des types de systèmes séparables distincts de ceux définis sous I.A.

En conclusion, toutes les éventualités ayant été envisagées lors de la discussion du système différentiel (I), on peut affirmer qu'il existe trois types de systèmes dynamiques (*h*) intégrables par séparation des variables; ce sont ceux qui correspondent aux hypothèses :

1. $g_j^{kk} \neq 0$, $k \neq j$, $k, j = 1, 2, 3$.
2. $g_1^{33} = g_1^{22} = A_1^2 = A_1^3 = 0$, avec $g_2^{33} \neq 0$, $g_3^{22} \neq 0$.
3. $g_1^{33} = g_1^{22} = A_1^2 = A_1^3 = 0$, avec $g_2^{33} = 0 = A_2^3 = g_2^{11} = A_2^1$.

Pour les sytèmes bidimensionnels de fonction hamiltonienne (*h*), il existe deux types distincts de systèmes séparables :

1. $g_j^{kk} \neq 0$, $k \neq j$

$$g^{11} = \frac{L_1}{T_1 - M_2}, \quad g^{22} = \frac{L_2}{T_1 - M_2}, \quad A^1 = \frac{P_1 L_1}{T_1 - M_2}, \quad A^2 = \frac{P_2 L_2}{T_1 - M_2}, \quad V = \frac{Q_1 + Q_2}{T_1 - M_2}.$$

2. $g_2^{11} = A_2^1 = 0$

$$g_{11} = X_1, \quad g^{22} = Y_1^2 Y_2^2, \quad A_1 = Z_1, \quad A^2 = Y_2 Y_1^2 (U_1 + U_2) \qquad V = Y_1^2\left(U_1 U_2 + \frac{1}{2}U_2^2 + P_1\right).$$

Le nombre de types de systèmes séparables apparaît donc comme lié au nombre de fonctions A pour lesquelles $A^i = K_i g^{ii}$. Toutefois, si $A^i \neq K_i g^{ii}$ ($i = 1, \ldots, n$),

$$g_j^{kk} = 0 \quad k \neq j \quad (14) \qquad \text{et} \qquad A_j^k = 0 \quad k \neq j \quad (15),$$

de sorte qu'on se trouve en présence d'un cas particulier de $A^i = K_i g^{ii}$ ($i = 1, \ldots, n$).

Pour n degrés de liberté, on peut donc s'attendre à trouver n cas de séparabilité pour la fonction hamiltonienne (h).

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1671.

(2) P. Burgatti, *Rom. Linc. Rend.*, Roma, (5), 20[1], 1911, p. 108.

(3) Dall'Acqua, *Palermo Rend. Circ. mat.*, 33, 1912, p. 341.

(4) T. Levi Civita, *Math. Ann.*, 59, 1904, p. 381.

(*Faculté des Sciences, Université libre de Bruxelles, 50, avenue Franklin-Roosevelt, Bruxelles 5, Belgique.*)

AÉROTHERMODYNAMIQUE. — *La viscosité de volume des gaz à réactions chimiques rapides.* Note (*) de M. **Ernest Larisch**, présentée par M. Maurice Roy.

La liaison entre les phénomènes de relaxation et la viscosité de volume est bien connue. Une expression du coefficient de viscosité de volume pour les ondes de petite amplitude se trouve dans ([1]).

Récemment, Napolitano ([2]) en a donné la valeur pour les écoulements linéarisés. Nous nous proposons de montrer que si certains des processus de relaxation dont le gaz en mouvement est le siège sont rapides, on peut se dispenser de considérer leur cinétique en détail si l'on introduit une viscosité de volume.

Le système d'équations du mouvement est

$$\frac{Dv}{Dt} = -\frac{1}{\rho}\nabla p, \tag{1}$$

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho\nabla v, \tag{2}$$

$$\frac{D\xi_i}{Dt} = L_i \qquad (i = 1, \ldots, r), \tag{3}$$

$$\frac{D\xi_j}{Dt} = L_j \qquad (j = r+1, \ldots, n), \tag{4}$$

$$\frac{Ds}{Dt} = L_i A_i + L_j A_j. \tag{5}$$

Les paramètres ξ subissent une relaxation dont la cinétique est décrite par les équations (3) et (4). Cette relaxation est supposée rapide pour le groupe ξ_i ($i = 1, \ldots, r$). Nous voulons montrer qu'en modifiant convenablement l'équation (1), on peut éliminer le groupe d'équations (3). Soit donc ξ_i^* (ρ, s, ξ_j) les valeurs d'équilibre des paramètres ξ_i, telles que

$$L_i(\rho, s, \xi_i^*, \xi_j) = 0.$$

Si les processus (3) ont des temps caractéristiques beaucoup plus petits que ceux de l'écoulement, l'écart $\xi_i - \xi_i^*$ est petit dans presque toute la masse du fluide et la dérivée $D(\xi_i - \xi_i^*)/Dt$ l'est également.

Les équations (3) peuvent se mettre sous la forme

$$\frac{D\xi_i^*}{Dt} = -l_{ik}(\rho, s, \xi_i)(\xi_i - \xi_i^*) \qquad (i, k = 1, \ldots, r), \tag{6}$$

où les l_{ik} sont grands. On a

$$\frac{D\xi_i^*}{Dt} = -\frac{\partial\xi_i^*}{\partial\rho}\rho\nabla v + \frac{\partial\xi_i^*}{\partial s}A_j L_j + \frac{\partial\xi_i^*}{\partial\xi_j}L_j, \tag{7}$$

car la production d'entropie due aux paramètres ξ_i est petite, les affinités correspondantes étant, elles aussi, de l'ordre de $(\xi_i - \xi_i^\star)$.

La pression peut être développée autour de $\xi_i^\star$:

$$p(\rho, s, \xi_i, \xi_j) = p^\star(\rho, s, \xi_j) + \left(\frac{\partial p}{\partial \xi_i^\star}\right)_{\rho, s, \xi} (\xi_i - \xi_i^\star), \tag{8}$$

où l'on a posé

$$p^\star = p(\rho, s, \xi_i^\star, \xi_j), \tag{9}$$

notation qui sera conservée aussi pour d'autres quantités.

Les formules (7), (8), (9) permettent d'écrire l'équation (1) sous la forme

$$\frac{\mathrm{D}v}{\mathrm{D}t} = -\frac{1}{\rho}\nabla\left\{p^\star - \frac{\partial p}{\partial \xi_i^\star} l_{ik}^{-1}\left[\frac{\partial \xi_k^\star}{\partial s}\mathrm{A}_j^\star \mathrm{L}_j^\star + \frac{\partial \xi_k^\star}{\partial \xi_j}\mathrm{L}_j^\star\right] - \frac{\partial p}{\partial \xi_i^\star} l_{ik}^{-1}\frac{\partial \xi_k^\star}{\partial \rho}\rho\nabla v\right\} = -\frac{1}{\rho}\nabla(\bar{p} + \eta_v \nabla v). \tag{10}$$

La définition suivante d'une pression effective s'impose :

$$\bar{p} = p^\star - \frac{\partial p}{\partial \xi_i^\star} l_{ik}^{-1}\left[\frac{\partial \xi_k^\star}{\partial s}\mathrm{A}_j^\star \mathrm{L}_j^\star + \frac{\partial \xi_k}{\partial \xi_j}\mathrm{L}_j^\star\right] \tag{11}$$

et la viscosité de volume est

$$\eta_v = -\rho\, l_{ik}^{-1}\frac{\partial p}{\partial \xi_i^\star}\frac{\partial \xi_k^\star}{\partial \rho}. \tag{12}$$

Cette expression est bien une fonction de (ρ, s, ξ_j) seulement. Le système d'équations à intégrer se réduit donc à (10), (2) et (4), (5) où l'on remplace les ξ_i par leurs expressions tirées des équations (6) et (7).

Remarquons que cette expression pour la viscosité de volume est basée sur deux hypothèses :

$$\xi_i - \xi_i^\star \ll \xi_i^\star, \qquad \frac{\mathrm{D}(\xi_i - \xi_i^\star)}{\mathrm{D}t} \ll \frac{\mathrm{D}\xi_i^\star}{\mathrm{D}t} \tag{13}$$

qui sont vérifiées également pour les écoulements linéarisés et pour la propagation des ondes de basse fréquence et faible amplitude, où l'on trouve en fait, la même expression de la viscosité de volume.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

[1] L. Landau et E. Lifschitz, *Mécanique des milieux continus*, § 78.

[2] L. G. Napolitano, *A. I. A. A. Journal*, 1, n° 1, 1963.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Équations du mouvement et lois de conservation déduites d'un Lagrangien, en théorie scalaire, vectorielle, tensorielle. Application à une théorie euclidienne de la gravitation.* Note (*) de Mlle **Sylvie Lederer**, présentée par M. Louis de Broglie.

Un paramétrage adapté permet de mettre en parallèle les lois du mouvement et de conservation, d'une théorie scalaire, d'une théorie vectorielle déduite d'un Lagrangien homogène de degré 1 (théorie de Maxwell) et d'une théorie tensorielle à Lagrangien de degré 2 (théorie phénoménologique de la gravitation).

Nous étudions ici un champ, dérivé d'un potentiel ψ_A, qui sera selon le cas, un scalaire ψ, un vecteur φ_μ, ou un tenseur $\psi_{\mu\nu}$ symétrique, dans un espace euclidien.

Équations de champ et équations du mouvement sont supposées se déduire d'un Lagrangien total $\mathcal{L} - \mathcal{L}'$, qui ne contient pas de dérivées des variables d'ordre supérieur à 1; $\mathcal{L}$ désigne le Lagrangien du champ libre, $\mathcal{L}'$ décrit la contribution et le comportement de la matière. Celle-ci sera représentée, soit par un ensemble de particules ponctuelles, soit par un schéma fluide continu.

1. *Dans le schéma particules ponctuelles* (¹), nous écrivons

$$\mathcal{L}'(x) = \int \Lambda(\psi_A(x), \dot{z}^\alpha)\, \delta^4(x-z)\, d\tau, \tag{1}$$

où τ est un paramètre quelconque n'intervenant pas explicitement. On sait (²) que si les équations de champ

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_A} = \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial \psi_A} \tag{2}$$

sont vérifiées, on a

$$\sqrt{-g}\, \nabla_\beta t_\alpha{}^\beta - \frac{\lambda}{2} \int \Lambda_\alpha \delta^4(x-z)\, d\tau = 0,$$

$$\sqrt{-g}\, t_\alpha{}^\beta = -\lambda \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial g_{\alpha\beta}} + \lambda \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial g_{\alpha\beta}}, \tag{3}$$

$$\Lambda_\alpha = \frac{d}{d\tau} \frac{\partial \Lambda}{\partial \dot{z}^\alpha} - \frac{\partial \Lambda}{\partial z^\alpha}. \tag{4}$$

Aux équations du mouvement $\Lambda_\alpha = 0$ correspond ainsi la loi de conservation de l'énergie $\nabla_\beta t_\alpha{}^\beta = 0$, et réciproquement.

Deux possibilités se présentent :

— Λ est homogène de degré 1 par rapport à $\dot{z}^\alpha$: l'intégrale de (1) est définie intrinsèquement, et l'on fait habituellement $d\tau = ds$. On a alors $\dot{z}^\alpha \Lambda_\alpha \equiv 0$;

— Λ est homogène de degré $h > 1$; si $\Lambda_\alpha = 0$, on doit avoir

$$u^\alpha \Lambda_\alpha \equiv (h-1) \frac{d\Lambda}{d\tau} = 0.$$

On se trouve alors devant l'alternative suivante : ou bien faire *a priori* $d\tau = ds$ et imposer la condition supplémentaire

$$\left(\frac{d\Lambda}{d\tau}\right)_{\tau=s} = 0; \tag{5}$$

ou bien déterminer τ de façon que Λ soit constant [2].

2. *Dans le cas d'un fluide continu*, les équations de champ [même expression qu'en (2)], entraînent

$$\sqrt{-g}\,\nabla_\beta t_\alpha{}^\beta - \frac{\lambda}{2}\mathcal{L}'_\alpha = 0,$$

où

$$\sqrt{-g}\,t_\alpha{}^\beta = -\lambda\frac{\delta\mathcal{L}}{\delta g_{\alpha\beta}} + \lambda\sqrt{-g}\frac{\delta L'}{\delta g_{\alpha\beta}} \qquad (\mathcal{L}' = L'\sqrt{-g}), \tag{6}$$

$$\mathcal{L}'_\alpha = \nabla_\mu\left(\frac{\partial\mathcal{L}'}{\partial\mathring{x}^\alpha}\mathring{x}^\mu\right) - \frac{\partial\mathcal{L}'}{\partial\psi_A}\nabla_\alpha\psi_A. \tag{7}$$

Aux équations du mouvement $\mathcal{L}'_\alpha = 0$ correspondent le tenseur d'énergie totale conservatif $t_\alpha{}^\beta$, et l'équation de continuité

$$\partial_\mu\left(\sqrt{-g}\,L'^{1-\frac{1}{h}}\mathring{x}^\mu\right) = 0. \tag{8}$$

— Si L' est homogène de degré 1, les équations du mouvement coïncident avec les équations (4), et (8) exprime la conservation usuelle de la masse, avec $d\tau = ds$;

— Si $h \neq 1$, on choisit le paramètre τ de façon à obtenir encore la coïncidence de (4) et (7), dans l'hypothèse où (4) est écrit à l'aide du paramètre qui rend Λ constant. L'équation de continuité (8) correspond alors à une masse modifiée par le champ.

Si, par contre, on se place dans le cas où la condition (5) s'impose avec (4), le schéma continu ne fournit pas les mêmes équations.

3. *Application à un lagrangien explicité.* — Posons explicitement

$$\Lambda = \frac{m}{\lambda n}(g_{\mu\nu}\mathring{x}^\mu\mathring{x}^\nu)^n + \frac{m}{\lambda}\Omega^2(g_{\mu\nu}\mathring{x}^\mu\mathring{x}^\nu)^k, \tag{9}$$

où, dans les trois cas considérés, nous définissons Ω^2 par [1]

$$\Omega^2 = \lambda\psi, \qquad \Omega^2 = \lambda\varphi_\mu\frac{\mathring{x}^\mu}{\sqrt{g_{\alpha\beta}\mathring{x}^\alpha\mathring{x}^\beta}}, \qquad \Omega^2 = \lambda\psi_{\mu\nu}\frac{\mathring{x}^\mu\mathring{x}^\nu}{\left(\sqrt{g_{\alpha\beta}\mathring{x}^\alpha\mathring{x}^\beta}\right)^2}.$$

Nous posons encore, selon le cas,

$$\bar{g}_{\mu\nu} = g_{\mu\nu}\{1 + (k-1)\Omega^2\} + \lambda\psi u_\mu u_\nu,$$

$$\bar{g}_{\mu\nu} = g_{\mu\nu}\{1 + (k-1)\Omega^2\} + \frac{1}{2}\lambda(\varphi_\mu u_\nu + \varphi_\nu u_\mu),$$

$$\bar{g}_{\mu\nu} = g_{\mu\nu}\{1 + (k-1)\Omega^2\} + \lambda\psi_{\mu\nu}$$

et

$$\omega^2 = \bar{g}_{\mu\nu}u^\mu u^\nu = 1 + k\Omega^2.$$

Schéma corpusculaire.

a. Avec $d\tau = ds$, les équations (4) s'écrivent

$$m\frac{D}{ds}(u^\nu \overline{g}_{\mu\nu}) - \frac{m}{2}u^\nu u^\rho \nabla_\mu \overline{g}_{\nu\rho} + m\frac{k-1}{2}\nabla_\mu \Omega^2 = 0, \tag{10}$$

et la condition (5)

$$(2k-1)\frac{d\Omega^2}{ds} = 0.$$

Il faut alors supposer :

— ou bien l'homogénéité de degré 1 ($k = 1/2$);

— ou bien $\Omega^2 = \mathrm{Cte}$.

Les conséquences de $\Omega^2 = \mathrm{Cte}$ ne justifient pas ce choix *a posteriori* [3].

b. Au contraire, en faisant $d\tau = ds^\star \equiv \omega^{1/k} ds$ (et $n = k$), nous avons simplement $\Lambda = m/\lambda k$, et les trajectoires (4) sont les géodésiques de la « métrique »

$$\overset{\star}{g}_{\mu\nu} = \overline{g}_{\mu\nu}\omega^{2\frac{1-k}{k}}. \tag{11}$$

[Ceci est toujours vrai pour $k = 1/2$, et dans ce cas se déduit directement de (10).]

En examinant les trois cas retenus ici, nous constatons toutefois que c'est dans le cas tensoriel et pour $k = 1$, que les résultats sont, formellement, les plus satisfaisants : nous obtenons en effet

$$\left\{\begin{aligned} \sqrt{-g}\, t^{\alpha\beta} &= -\lambda\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial g_{\alpha\beta}} + \int m\dot{z}^\alpha \dot{z}^\beta\, \delta^4(x-z)\, d\tau, \\ \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial \psi_{\alpha\beta}} &= \int m\dot{z}^\alpha \dot{z}^\beta\, \delta^4(x-z)\, d\tau. \end{aligned}\right. \tag{12}$$

Par contre, $t^{\alpha\beta}$ n'a la forme (12), dans le cas vectoriel, que pour $k = 1/2$ (et par conséquent $d\tau = ds$) : c'est la théorie de Maxwell.

Le choix $d\tau = ds$ avec $k = 1/2$ et le choix $d\tau = ds^\star$ avec $k = 1$ semblent donc être les conditions qui établissent un traitement similaire entre la théorie de Maxwell et une théorie de la gravitation.

Schéma continu. — Passons au schéma continu, et partons encore de (9).

a. Si $k = 1/2$, choisissons $d\tau = ds$; (7) donne les mêmes trajectoires que (4), et la conservation de la masse sous forme habituelle; de plus,

$$\sqrt{-g}\, t^{\alpha\beta} = -\lambda\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial g_{\alpha\beta}} + mu^\alpha u^\beta\sqrt{-g}. \tag{13}$$

b. Lorsque $k \neq 1/2$, nous pouvons choisir $d\tau$ de façon que les équations (7) donnent encore les géodésiques de la métrique (11), tandis que (8) devient

$$\partial_\beta\left\{\sqrt{-g}\, m\omega^{\frac{1}{k}} u^\beta\right\} = 0. \tag{14}$$

Le second membre des équations de champ s'écrit alors $mu^\alpha u^\beta\sqrt{-g}$, mais ce n'est que dans le cas tensoriel, pour $k = 1$, qu'on obtient (13), c'est-à-dire le tenseur d'énergie le plus satisfaisant.

Dans ce cas on obtient $\mathcal{L}' = \overset{\star}{m}\sqrt{-\overset{\star}{g}}/\lambda k$; (7) s'écrit alors avec des notations évidentes (4)

$$\overset{\star}{\nabla}_\mu(\overset{\star}{m}\overset{\star}{u}_\nu \overset{\star}{u}^\mu) = 0 \qquad \left(\sqrt{-\overset{\star}{g}}\,\overset{\star}{m} = \sqrt{-g}\,\omega^2 m\right). \tag{15}$$

Il semble donc qu'une théorie tensorielle, avec lagrangien homogène de degré 2, puisse jouir des mêmes privilèges qu'une théorie vectorielle à lagrangien homogène de degré 1 (théorie de Maxwell). On a pu montrer d'ailleurs (6) que dans le cas d'une théorie tensorielle de la gravitation, les équations (15) mènent à des prévisions expérimentales tout à fait correctes.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) $\mathring{z}^\alpha = \dfrac{dz^\alpha}{d\tau}, \qquad u^\alpha = \dfrac{\mathring{z}^\alpha}{\sqrt{g_{\nu\mu}\mathring{z}^\nu \mathring{z}^\mu}} = \dfrac{dz^\alpha}{ds} \qquad \lambda$, coefficient numérique.

(2) Dans le cas d'un lagrangien généralisé $m\,(g_{\alpha\beta}\mathring{z}^\alpha \mathring{z}^\beta)^{k/2}$ pour la particule libre, ceci conduit encore à $d\tau = ds$.

(3) $k = 1$ et $d\tau = ds$ dans la théorie tensorielle de Thirring (*cf.* W. THIRRING, *Ann. Phys.*, 16, 1961, p. 96).

(4) Dans des publications antérieures, où les lois du mouvement étaient déduites *a priori* de la conservation de (13), la métrique étoilée est la métrique (11) pour $k = 1$. (*Cf.* M.-A. TONNELAT et S. LEDERER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 371.)

(5) A. TRAUTMAN, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, 7, 1957, p. 721.

(6) S. MAVRIDÈS, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4139.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Vérifications expérimentales et théorie euclidienne du champ de gravitation.* Note (*) de Mlle **Stamatia Mavridès**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Équations de champ. — Dans l'espace-temps de Minkowski, nous choisissons une métrique $g_{\mu\nu}$ satisfaisant $R^{\rho}{}_{\mu\nu\sigma} = 0$. Le champ de gravitation est défini, en fonction des potentiels phénoménologiques $\psi_{\mu\nu}$ par

$$(1) \qquad \varphi_{\mu\nu,\rho} = \nabla_\rho \psi_{\mu\nu}.$$

Un principe variationnel

$$(2) \qquad \delta \int \sqrt{-g}\,(L - M^{\mu\nu}\psi_{\mu\nu})\, d^4x = 0,$$

où

$$(3) \qquad 2\chi L = \alpha\varphi_{\mu\nu,\rho}\varphi^{\mu\nu,\rho} + \beta\varphi_{\mu\nu,\rho}\varphi^{\rho\nu,\mu} + \gamma\varphi^{\mu\nu}{}_{,\nu}\psi_{,\mu} + \sigma\psi_{,\mu}\psi^{,\mu}$$

conduit aux équations de champ

$$(4) \qquad \alpha\Box\psi_{\mu\nu} + \frac{\beta}{2}(\partial_\mu\Gamma_\nu + \partial_\nu\Gamma_\mu) + \frac{\gamma}{2}\partial_\mu\partial_\nu\psi + \eta_{\mu\nu}\left(\sigma\Box\psi + \frac{\gamma}{2}\partial^\rho\Gamma_\rho\right) = -\chi M_{\mu\nu}$$

en adoptant un système minkowskien $\eta_{\mu\nu}\,(-\delta pq,\ \delta_{\mu 0})$; on a posé

$$(5) \qquad \Box = \eta^{\rho\sigma}\partial_\rho\partial_\sigma, \qquad \Gamma_\mu = \partial^\rho\psi_{\mu\rho}, \qquad \psi = \eta^{\alpha\beta}\psi_{\alpha\beta}, \qquad \psi_{,\mu} = \partial_\mu\psi.$$

Remarque. — L'approximation linéaire de la Relativité générale s'obtient, à partir de (5), en posant

$$(6) \qquad \alpha = 1, \qquad \beta = -2, \qquad \gamma = 2, \qquad \sigma = -1.$$

Ces conditions entraînent que les équations de champ restent inchangées dans une transformation de jauge telle que

$$(7) \qquad \psi_{\mu\nu} \to \psi'_{\mu\nu} = \psi_{\mu\nu} + \partial_\mu X_\nu + \partial_\nu X_\mu,$$

X_μ étant un quadrivecteur arbitraire. On peut lever cet arbitraire en postulant les conditions supplémentaires

$$(8) \qquad \Gamma_\mu = \partial^\rho\psi_{\mu\rho} = 0.$$

Nous écarterons ici (6) *et* (8). Au contraire, la résolution des équations de champ (4) dans le cas statique à symétrie sphérique exige

$$(9) \qquad 2\alpha + \beta \neq 0, \qquad D = \left(\alpha + \beta + \frac{\gamma}{2}\right)\left(\alpha + 4\sigma + \frac{\gamma}{2}\right) - (\beta + 2\gamma)\left(\sigma + \frac{\gamma}{2}\right) \neq 0.$$

Par conséquent, *l'approximation linéaire de la Relativité générale constitue un cas singulier qui ne sera pas envisagé ici.*

2. Solution statique a symétrie sphérique des équations du champ. — Supposons que les sources soient représentées par le schéma

$$(10) \qquad M_{\mu\nu} = (\mu_0 c^2 + p)\,U_\mu U_\nu - \eta_{\mu\nu}(p + \varepsilon\mu_0 c^2),$$

Le cas fluide parfait correspond à $\varepsilon = 0$, le fluide de G. D. Birkhoff ([1]) à $p = 0$, $\varepsilon \neq 0$.

La résolution de (4) dans le cas d'une source matérielle statique à symétrie sphérique conduit au résultat suivant :

$$\psi_{pq} = -\frac{2GM}{rc^2}\left(k_1\,\delta_{pq} + k_2\frac{x^p x^q}{r^2}\right), \qquad \psi_{p_0} = 0, \qquad \psi_{00} = -\frac{2GM}{rc^2}k_0, \tag{11}$$

avec les conditions (9) et

$$\alpha\left(\alpha + \frac{2\beta}{3}\right)\left(\frac{\gamma}{2} - 3\alpha - 2\beta\right) \neq 0. \tag{12}$$

M est la masse du corps central, G la constante newtonienne de la gravitation, c la vitesse de la lumière dans le vide, r la distance à l'origine. On a posé

$$\begin{cases} k_0\,D = \left(\alpha + \beta + \frac{\gamma}{2}\right)(1-\varepsilon) + \frac{3\sigma}{\alpha}\left(\alpha + \frac{2\beta}{3}\right) + \frac{\gamma}{2\alpha}(\alpha - \gamma), \\ k_1\,D = \frac{\sigma}{2\alpha}(2\alpha + \beta) + \frac{\gamma}{4\alpha}\left(\alpha - \frac{\gamma}{2}\right) + \frac{\varepsilon}{2}(2\alpha + \beta - \gamma), \\ k_2\,D = \frac{\beta\sigma}{2\alpha} - \frac{\gamma}{4}\left(1 + \frac{\gamma}{2\alpha}\right) + \frac{\varepsilon}{2}(\beta + 2\gamma). \end{cases} \tag{13}$$

3. Mouvement des particules d'épreuve. — Dans le cas d'une théorie linéaire, on obtient les équations du mouvement en imposant à l'énergie totale

$$-\frac{\sqrt{-g}}{\lambda}T^{\mu\nu} = \frac{\delta(\mathcal{L} - \mathcal{L}')}{\delta g_{\mu\nu}} \qquad (\mathcal{L}' = \mathcal{L}_{\text{particules}} + \mathcal{L}_{\text{interaction}}) \tag{14}$$

une loi de conservation. Celle-ci intervient dans une déduction variationnelle et peut se mettre sous la forme (2)

$$\partial_\mu(t_\nu{}^\mu + m_\nu{}^\mu) = 0, \tag{15}$$

où $m_\nu{}^\mu = m_0 c^2 u_\nu u^\mu$ représente l'énergie matérielle d'une particule d'épreuve de masse m_0. Par définition $t_\nu{}^\mu$, énergie du champ, est représenté par le tenseur « métrique » d'impulsion-énergie [et non par le tenseur canonique (3)]

$$-\frac{1}{\lambda}\sqrt{-g}\,t^{\mu\nu} = \frac{\delta(\sqrt{-g}L)}{\delta g_{\mu\nu}} = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial g_{\mu\nu}} - \partial_\sigma\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial(\partial_\sigma g_{\mu\nu})}. \tag{16}$$

On sait (4) que les définitions

$$\overset{*}{g}_{\mu\nu} = g_{\mu\nu} + \lambda\psi_{\mu\nu}, \qquad \omega^2 = \overset{*}{g}_{\mu\nu}u^\mu u^\nu$$

permettent d'obtenir une équation de continuité sous la forme

$$\overset{*}{\nabla}_\mu(\overset{*}{m}_0\overset{*}{u}^\mu) = 0 \qquad \text{ou} \qquad \partial_\mu(\sqrt{-g}\,m_0\,\omega\,u^\mu) = 0 \tag{17}$$

et des équations de trajectoire

$$\overset{*}{u}^\mu\overset{*}{\nabla}_\mu\overset{*}{u}^\rho = 0 \qquad \left(\overset{*}{u}^\mu = \frac{dx^\mu}{d\overset{*}{s}},\ \sqrt{-\overset{*}{g}}\,\overset{*}{m}_0 = \sqrt{-g}\,m_0\,\omega^2\right). \tag{18}$$

a. Approximation newtonienne. — Les équations (18) peuvent s'expliciter sous la forme

$$\frac{d}{ds}\left[(\eta_{\mu\nu} + \lambda\psi_{\mu\nu})\frac{u^\nu}{\omega}\right] = \frac{\lambda}{2\omega}u^\rho u^\lambda\,\partial_\mu\psi_{\rho\lambda}. \tag{19}$$

Dans le cas de champs faibles et de mouvements lents, (19) conduit à

$$U_{\text{newtonien}} = -\frac{\lambda}{2}\psi_{00}. \tag{20}$$

Dans le cas d'une masse neutre à symétrie sphérique, (20) entraîne

$$\lambda k_0 = 1. \tag{21}$$

b. Mouvement des périhélies planétaires. — En portant dans (19) la solution (11), compte tenu de (13) et de (21), on trouve que la trajectoire d'une particule d'épreuve dans un champ statique à symétrie sphérique est plane. Dans ce plan ($z = 0$), les équations de la trajectoire sont

$$(22)\quad \begin{cases} (1) & r^2\dfrac{d\theta}{ds} = \dfrac{h}{c}\left[1 + \dfrac{2\,GM}{c^2 r}\,\dfrac{k_1}{k_0}\right]^{-\left(\frac{k_0+2k_1}{2k_1}\right)}, \\ (2) & \left[1 + 2\dfrac{k_2}{k_0}\,\dfrac{GM}{c^2}u\right]\dfrac{d^2u}{d\theta^2} + u + \dfrac{k_2}{k_0}\,\dfrac{GM}{c^2}\left(\dfrac{du}{d\theta}\right)^2 = \dfrac{GM}{h^2} + \dfrac{4GM}{h^2}\,\dfrac{GM}{c^2}\left(1 + \dfrac{k_1}{k_0}\right)u. \end{cases}$$

h est la constante des aires; $r = 1/u$ est la distance à l'origine.

$(22)_1$ est approximativement la loi des aires. $(22)_2$ représente une ellipse dont le périhélie avance de

$$\Delta\omega = 4\pi\frac{GM}{h^2}\,\frac{GM}{c^2} + 2\pi\frac{GM}{h^2}\,\frac{GM}{c^2}\,\frac{2k_1 + k_2}{k_0}\ \text{rad.} \tag{23}$$

par révolution. Pour rendre compte des résultats expérimentaux, il est nécessaire de poser

$$2k_1 + k_2 = k_0 \quad (^5). \tag{24}$$

4. INTERACTION LUMIÈRE-GRAVITATION. — La méthode développée par M. Moshinsky ([6]) permet de prévoir une courbure des rayons lumineux dans un champ de gravitation. Les équations du champ électromagnétique créé par un photon soumis à un champ de gravitation se déduisent du principe variationnel

$$\delta\int\sqrt{-g}\,(L - M^{\mu\nu}\psi_{\mu\nu} + L_e + \tau^{\mu\nu}\psi_{\mu\nu})\,d^4x = 0. \tag{25}$$

L_e lagrangien du champ électromagnétique, $\tau_{\mu\nu}$ tenseur de Maxwell. Par variations $\delta\varphi_\mu$ on obtient

$$\partial_\mu f^{\mu\nu} = 0, \tag{26}$$

avec

$$f^{\mu\nu} = \varphi^{\mu\nu}(1 - \psi) + 2\,(\psi^{\mu\rho}\varphi_\rho{}^\nu - \psi^{\rho\nu}\varphi_\rho{}^\mu). \tag{27}$$

Un champ de gravitation crée donc des inductions électromagnétiques qui sont, dans le système lié au corps central :

$$f^{p0} = (\varepsilon\,\delta^p_r - \sigma^p_r)\,\varphi^{r0}, \qquad f^{pq} = \left(\frac{1}{\mu}\,\delta^p_r\,\delta^q_s - \sigma^p_r\,\delta^q_s - \sigma^q_s\,\delta^p_r\right)\varphi^{rs} \tag{28}$$

avec

$$(29)\quad \varepsilon = 1 - 2f(k_0 + k_1 + k_2), \quad \frac{1}{\mu} = 1 + 2f(k_0 + k_1 - k_2), \quad \sigma_r^p = \frac{4f}{r^2} k_2 x^p x_r, \quad f = \frac{GM}{c^2 r}.$$

On peut définir un indice du vide lié à la présence du champ de gravitation par

$$(30)\qquad n = \sqrt{\varepsilon\mu} \sim 1 - \frac{2\,GM}{c^2 r}(k_0 + k_1).$$

La trajectoire des rayons lumineux se propageant dans ce milieu sera courbée conformément à l'observation si

$$(31)\qquad k_0 + k_1 = -1.$$

Si l'on souhaite en outre que la « polarisation » créée par le champ de gravitation soit isotrope, (29) entraîne $k_2 = 0$. En résumé, la vérification des deux premiers tests classiques au moyen d'une théorie euclidienne linéaire du champ de gravitation impose $2k_1 + k_2 = k_0$, $k_0 + k_1 = -1$ et l'isotropie nécessite $k_2 = 0$.

Enfin, le troisième effet est lié à la modification $E_s \to E'_s$ de l'énergie correspondant au niveau d'émission (s). Cette modification est elle-même correlée à la définition d'une masse conservative

$$m'_0 = m_0 \omega, \qquad \omega^2 = \overset{*}{g}_{\mu\nu} u^\mu u^\nu.$$

En admettant l'hypothèse très simplificatrice d'un champ statique à symétrie sphérique

$$\omega^2 = \overset{*}{g}_{00} = 1 - f, \qquad E'_s = (1 + f)\,E_s,$$

d'où

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -f = -\frac{GM}{c^2 r}.$$

Ce résultat, identique à celui que prévoyait M. Moshinsky, est lié ici à des circonstances très différentes (définition d'une masse conservative).

Remarque. — Si l'on se limite à des équations de champ du type suivant :

$$\alpha \Box \psi_{\mu\nu} + \sigma \eta_{\mu\nu} \Box \psi = -\psi M_{\mu\nu},$$

la vérification des trois premiers effets impose

$$\alpha = -\sigma = 1.$$

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) G. D. BIRKHOFF, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 13, 1927, p. 160.

(2) S. LEDERER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4135.

(3) A. CAPELLA, *Cahiers de Physique*, n° 144, 1962, p. 330.

(4) M. A. TONNELAT et S. LEDERER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 371.

(5) Dans une théorie ayant comme équations de champ $\Box \psi_{\mu\nu} = -\chi M_{\mu\nu}$ [(6), (7)], la condition (26) entraîne $\varepsilon \neq 0$: il faut une équation d'état.

(6) G. D. BIRKHOFF, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 29, 1943, p. 231.

(7) A. PAPAPETROU, *Practika de l'Académie d'Athènes*, 19, 1944, p. 224.

(8) M. MOSHINSKY, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 514.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Mécanique de phase : les potentiels quantiques dans l'atome d'hélium.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Auffray** et **Melvin Sobol**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous rapportons, dans la présente Note, les détails d'un calcul portant sur l'atome d'hélium à l'état fondamental, calcul dont nous avons décrit récemment les aspects théoriques essentiels ([1]).

Ce calcul est instructif pour deux raisons principales. Il représente, d'une part, notre première tentative d'utilisation de la Mécanique de phase ([2]). Il permet, d'autre part, en raison même de sa simplicité, de mettre en évidence, d'une manière particulièrement claire, le rôle joué par les potentiels quantiques dans l'atome d'hélium, tel que nous le concevons ([3]).

L'équation simplifiée ([4]) sur laquelle notre calcul est basé, s'écrit, en unités atomiques (u. a.) :

$$-\frac{1}{2}\frac{\nabla^2 a_n(r)}{a_n(r)}-\frac{2}{r}-\left\langle\frac{1}{2}\frac{\nabla^2 a_n(r)}{a_n(r)}\right\rangle_n-\left\langle\frac{2}{r}\right\rangle_n+g_n(r)=\mathrm{E} \tag{1}$$

pour $n = 1, 2$.

Dans cette équation, où r est la distance radiale au noyau et E l'énergie électronique totale, les deux premiers termes représentent, respectivement, le potentiel quantique et le potentiel classique extérieurs agissant sur l'un des électrons; les deux termes suivants représentent les moyennes de ces potentiels pour l'autre électron; le dernier terme enfin, soit $g_n(r)$, représente l'interaction électronique et est de la forme

$$g_n(r)=u_n(r)+w_n(r), \tag{2}$$

où nous avons posé

$$\left\{\begin{aligned} &u_n(r)=v_{nn}(r),\\ &w_n(r)=\frac{c_{n'}a_{n'}(r)}{c_n a_n(r)}[v_{nn'}(r)-\varepsilon_{nn'}] \qquad (n\neq n')\end{aligned}\right. \tag{3}$$

et

$$\left\{\begin{aligned} &\int_0^\infty a_n(r)\,a_{n'}(r)\,r^2\,dr=c_n c_{n'}\,\delta_{nn'},\\ &\int_0^\infty \frac{a_n(r')\,a_{n'}(r')}{r_>}\,r'^2\,dr'=c_n c_{n'} v_{nn'}(r),\\ &\int_0^\infty a_n^2(r)\,x(r)\,r^2\,dr=c_n^2\langle x(r)\rangle_n,\end{aligned}\right. \tag{4}$$

où $r_>$ est le plus grand de r et r', et $\varepsilon_{12}=\varepsilon_{21}$ est une constante de Lagrange ([5]).

On prendra note du fait que $g_n(r)$ est un potentiel radial et qu'il est la somme de deux termes dont l'un, soit $u_n(r)$, est un potentiel classique et l'autre, soit $w_n(r)$, est un potentiel quantique. Ces caractéristiques

subsistent dans la description exacte ([6]) et constituent, à nos yeux, l'un des aspects les plus nouveaux de notre Mécanique.

Nous avons résolu l'équation (1) numériquement ([7]) et nous avons obtenu, pour les termes constants, les valeurs

$$(5)\qquad \begin{cases} -\left\langle \dfrac{1}{2}\,\dfrac{\nabla^2 a_1(r)}{a_1(r)} \right\rangle_1 = 1{,}43\ \text{u. a.}, & -\left\langle \dfrac{2}{r} \right\rangle_1 = -3{,}37\ \text{u. a.}, \\ -\left\langle \dfrac{1}{2}\,\dfrac{\nabla^2 a_2(r)}{a_2(r)} \right\rangle_2 = 3{,}92\ \text{u. a.}, & -\left\langle \dfrac{2}{r} \right\rangle_2 = -3{,}82\ \text{u. a.} \end{cases}$$

Nous donnons, dans le tableau ci-dessous, les fonctions $a_n(r)$ et les potentiels quantiques et classiques évalués à plusieurs distances r du noyau entre 0 et 3 u. a., pour $n = 1$ et $n = 2$ (en unités atomiques).

r.	$a_n(r)$.	$-\frac{1}{2}\frac{\nabla^2 a_n(r)}{a_n(r)}$.	$-\frac{2}{r}$.	$u_n(r)$.	$w_n(r)$.	E.
			$n = 1$.			
0,3	2,66	4,27	−6,67	1,49	− 0,04	−2,88
0,6	1,54	1,21	−3,33	1,20	− 0,00	−2,88
0,9	0,93	0,33	−2,22	0,96	− 0,00	−2,88
1,2	0,57	− 0,04	−1,67	0,78	− 0,01	−2,88
1,5	0,36	− 0,23	−1,33	0,65	− 0,02	−2,88
1,8	0,23	− 0,34	−1,11	0,55	− 0,03	−2,88
2,1	0,15	− 0,42	−0,95	0,47	− 0,04	−2,87
2,4	0,09	− 0,47	−0,83	0,42	− 0,04	−2,88
2,7	0,06	− 0,52	−0,74	0,37	− 0,05	−2,88
3,0	0,04	− 0,56	−0,67	0,33	− 0,05	−2,89
			$n = 2$.			
0,3	−0,86 i	7,85	−6,67	1,49	− 5,59	−2,82
0,6	−0,25 i	1,55	−3,33	1,03	− 2,34	−2,99
0,9	0,02 i	24,64	−2,22	0,80	−26,74	−3,43(*)
1,2	0,10 i	3,07	−1,67	0,68	− 5,13	−2,95
1,5	0,11 i	1,42	−1,33	0,59	− 3,65	−2,88
1,8	0,09 i	0,67	−1,11	0,52	− 3,02	−2,84
2,1	0,07 i	0,23	−0,95	0,46	− 2,67	−2,84
2,4	0,05 i	− 0,06	−0,83	0,41	− 2,47	−2,85
2,7	0,03 i	− 0,26	−0,74	0,37	− 2,35	−2,88
3,0	0,02 i	− 0,40	−0,67	0,33	− 2,29	−2,92

Pour plus de clarté dans la présentation, nous avons arrondi nos résultats à deux chiffres après la virgule. Pour cette raison, la somme des termes individuels tels que nous les rapportons, diffère parfois de la somme rapportée dans la dernière colonne (E) qui est la somme arrondie exacte.

(*) La fonction $a_2(r)$ a un zéro au voisinage de $r = 0{,}9$ u. a. Ce zéro tend à rendre le calcul numériquement instable pour les valeurs de r voisines de $r = 0{,}9$ u. a.

On observera, comme il fallait s'y attendre, que pour $n = 1$, le potentiel quantique d'interaction $w_n(r)$ représente, tout au plus, une petite correction à l'énergie totale. La situation est très différente, toutefois, pour $n = 2$.

Dans ce cas, en effet, $w_n(r)$ domine le terme classique $u_n(r)$ et contribue, d'une manière essentielle, à la liaison électronique.

Nous désirons attirer l'attention sur deux caractéristiques importantes des fonctions $a_n(r)$. D'une part, tandis que $a_1(r)$ est réelle, $a_2(r)$ est purement imaginaire. D'autre part, ces fonctions ne sont pas normalisées ([8]).

Multiplions l'équation (1) par $a_n^2(r)$ et intégrons, il vient

$$(6)\qquad -2\left\langle \frac{1}{2}\,\frac{\nabla^2 a_n(r)}{a_n(r)} \right\rangle_n - 2\left\langle \frac{2}{r} \right\rangle_n + \langle g_n(r)\rangle_n = \mathrm{E}.$$

Nous avons calculé E à partir de l'équation (7). Nous avons obtenu

$$(7)\qquad \begin{cases} \mathrm{E} = -2{,}8780 \text{ u. a.} & \text{pour } n=1, \\ \mathrm{E} = -2{,}8780 \text{ u. a.} & \text{pour } n=2. \end{cases}$$

Nous avons multiplié, en outre, l'équation (1) par $a_1(r)\,a_2(r)$, intégré et calculé $\varepsilon_{nn'}$. Nous avons obtenu

$$(8)\qquad \begin{cases} \varepsilon_{12} = -0{,}326 \text{ u. a.} & \text{pour } n=1, \\ \varepsilon_{21} = -0{,}326 \text{ u. a.} & \text{pour } n=2. \end{cases}$$

Les résultats (7) et (8) démontrent l'autocohérence essentielle de notre calcul.

Pour être complet, nous donnons les valeurs des constantes c_1 et c_2, soit

$$(9)\qquad c_1 = 0{,}999, \qquad c_2 = 0{,}253\,i.$$

Pour conclure nous voudrions attirer l'attention sur le fait que l'équation que nous venons de discuter constitue la forme simplifiée la plus élémentaire de notre équation générale exacte [équation (4) de ([2])]. Cette équation s'obtient, en effet, en retenant *un terme* seulement (soit le terme pour lequel $n=2$, $l=0$), dans l'expression générale que nous avons donnée pour le potentiel d'interaction quantique [équation (6) de ([2])]. En retenant un *deuxième* terme dans cette expression (celui pour lequel $n=2$, $l=1$), on obtient une autre équation simplifiée, à peine plus difficile à résoudre que celle que nous venons de discuter, et qui donne

$$\mathrm{E} = -2{,}90 \text{ u. a.}$$

Cette valeur de E ne diffère de la valeur expérimentale que de 0,1 % environ. Ceci montre que notre méthode, outre ses mérites théoriques, est d'une valeur pratique considérable pour les applications telles que celles qu'on rencontre, par exemple, en Chimie quantique.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

([1]) J.-P. Auffray et M. Sobol, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1589.

([2]) J.-P. Auffray et M. Sobol, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1678.

([3]) Notre façon d'écrire le potentiel quantique d'interaction diffère de celle de MM. de Broglie et Andrade e Silva (*voir*, par exemple, J. Andrade e Silva, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 16, 1960, p. 289). Nous utilisons, en effet, une forme intégrale, tandis que ces auteurs emploient une forme différentielle.

([4]) Il s'agit là de l'équation simplifiée que nous avons présentée dans notre Note ([1]). On trouvera l'équation non relativiste exacte dans notre Note ([2]).

([5]) L'occurrence de cette constante peut être rattachée aux mouvements aléatoires de l'électron fluctuant ([1]). Elle disparaît, en effet, lorsqu'on prend la moyenne sur les deux électrons [c'est-à-dire lorsqu'on multiplie l'équation (1) par $a_n^2(r)$ et intègre].

([6]) *Voir* ([2]).

([7]) Nous avons effectué le calcul en précision double, à l'aide de la calculatrice électronique I. B. M. 7094 de l'Institut Courant des Sciences mathématiques.

([8]) Ce fait est important. On sait, en effet, que M. de Broglie a beaucoup insisté sur le caractère artificiel de la normalisation des fonctions d'onde en Mécanique quantique.

(Courant Institute of Mathematical Sciences, New York University, New York, U. S. A.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la théorie quantique de la méthode du gain moyen d'énergie.* Note (*) de M. **Jean Tavernier**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous proposons un calcul qui démontre la validité de la méthode du gain moyen d'énergie en théorie quantique des phénomènes de transport et l'étend aux effets isothermes non linéaires. Dans l'approximation adiabatique, les résultats obtenus sont valables à tous les ordres par rapport aux champs électriques et magnétiques.

Le but du calcul proposé est de prouver la validité de la méthode du gain moyen d'énergie [(1), (2), (3)] en théorie quantique des phénomènes de transport dans le cas où la force appliquée est un champ électrique et de la généraliser aux effets non linéaires.

Considérons un système (constitué d'électrons en interaction avec le réseau cristallin, par exemple) en équilibre sous l'action d'un thermostat et d'un champ d'induction magnétique. L'opérateur densité qui le décrit s'exprime par

$$\rho_0 = \frac{\exp(-\beta H)}{\operatorname{Tr}\exp(-\beta H)},$$

où H est l'hamiltonien total du système étudié et $\beta = 1/kT$ caractérise le thermostat.

Supposons qu'à l'instant $t = 0$, on applique de façon adiabatique une force (champ électrique par exemple) caractérisée par l'hamiltonien H_F.

L'évolution de l'opérateur densité $\rho(t)$ décrivant le système considéré s'effectue suivant l'équation

$$i\hbar \frac{d\rho(t)}{dt} = [H + H_F, \rho(t)], \qquad \text{avec} \quad \rho(0) = \rho_0.$$

En définissant l'opérateur $A^\times$ associé à l'opérateur A par la relation

$$A^\times(\rho) = [A, \rho],$$

la solution de l'équation précédente s'écrit

$$\rho(t) = \exp \frac{1}{i\hbar} H^\times t \exp \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' H_F^\times(t') \quad (\rho_0),$$

où l'on a posé

$$H_F^\times(t) = \exp -\frac{1}{i\hbar} H^\times t \, H_F^\times \exp \frac{1}{i\hbar} H^\times t.$$

Une transformation simple utilisant le fait que les opérateurs H et ρ_0 commutent conduit à

$$\rho(t) = \exp \frac{1}{i\hbar} \int_{-t}^0 dt' H_F^\times(t') \quad (\rho_0).$$

L'opérateur densité ρ décrivant l'état stationnaire s'obtient en prenant la limite de $\rho(t)$ pour t tendant vers l'infini

$$\rho = \lim_{t\to+\infty} \rho(t) = \exp \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{0} dt' \mathrm{H}_{\mathrm{F}}^{\times}(t') \quad (\rho_0).$$

Notons que ce résultat n'est valable que dans l'hypothèse où l'intégrale ci-dessus est convergente. Dans le cas contraire, il faudrait repenser les hypothèses et, en particulier, celle de l'application adiabatique de la force.

Une autre forme de ρ, mieux adaptée à l'interprétation physique, peut être obtenue en utilisant la relation

$$\exp\int_{t_1}^{t_2} dt' \mathrm{A}^{\times}(t') \quad (\mathrm{H}^n) = \left[\exp\int_{t_1}^{t_2} dt' \mathrm{A}^{\times}(t') \quad (\mathrm{H})\right]^n,$$

savoir,

$$\rho = \frac{\exp - \beta(\mathrm{H} - \Delta\mathrm{H})}{\mathrm{Tr}\exp - \beta\mathrm{H}},$$

où l'on a posé

$$\Delta\mathrm{H} = \left[1 - \exp\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{0} dt\, \mathrm{H}_{\mathrm{F}}^{\times}(t)\right] \quad (\mathrm{H}) = \sum_{n=1}^{\infty}\Delta_n\mathrm{H},$$

avec

$$\Delta_n\mathrm{H} = -\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n\int_{-\infty}^{0} dt_1\int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \ldots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \mathrm{H}_{\mathrm{F}}^{\times}(t_1)\ldots \mathrm{H}_{\mathrm{F}}^{\times}(t_n) \quad (\mathrm{H}).$$

En utilisant la définition de l'opérateur $\mathrm{H}_{\mathrm{F}}^{\times}(t)$ et en effectuant l'intégration sur la variable t_n, on obtient

$$\Delta_1\mathrm{H} = \mathrm{H}_{\mathrm{F}}(-\infty) - \mathrm{H}_{\mathrm{F}}$$

et, pour $n \geqq 2$,

$$\Delta_n\mathrm{H} = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^{n-1}\int_{-\infty}^{0} dt_1 \ldots \int_{-\infty}^{t_{n-2}} dt_{n-1}\mathrm{H}_{\mathrm{F}}^{\times}(t_1)\ldots \mathrm{H}_{\mathrm{F}}^{\times}(t_{n-1})\,(\mathrm{H}_{\mathrm{F}}(-\infty)).$$

Par ailleurs, on peut remarquer que la variation $\Delta\mathrm{H}$ de l'hamiltonien H figurant dans l'expression de l'opérateur densité s'écrit :

$$\Delta\mathrm{H} = -\int_{-\infty}^{0}\frac{d\mathcal{H}_{\mathrm{F}}(t)}{dt}dt = -\int_{0}^{+\infty}\frac{d\mathcal{H}_{\mathrm{F}}(t)}{dt}dt,$$

où l'opérateur $\mathcal{H}_{\mathrm{F}}(t)$ est solution de l'équation

$$i\hbar\frac{d\mathcal{H}_{\mathrm{F}}(t)}{dt} = [\mathcal{H}_{\mathrm{F}}(t), \mathrm{H} + \mathrm{H}_{\mathrm{F}}], \qquad \text{avec} \quad \mathcal{H}_{\mathrm{F}}(0) = \mathrm{H}_{\mathrm{F}}.$$

La seconde expression du « gain d'énergie $\Delta\mathrm{H}$ » qui s'obtient en utilisant l'invariance des équations du mouvement par renversement du temps à condition de changer le sens du vecteur induction magnétique est une généralisation du « gain d'énergie moyen $\Delta\varepsilon$ » introduit par M. Aigrain pour traiter les phénomènes linéaires en théorie classique.

A titre d'exemple, signalons que, dans l'hypothèse de l'existence d'un temps de relaxation τ constant pour décrire l'évolution de l'opérateur vitesse au cours du mouvement naturel (hamiltonien H), savoir

$$\vec{V}(t) = \exp - \frac{t}{\tau}\vec{V} \qquad \text{pour} \quad t > 0,$$

où $\vec{V}$ est l'opérateur vitesse en représentation de Schrödinger.

On trouve que le « gain d'énergie ΔH » est

$$\Delta H = - q\vec{E}.\vec{V}\tau - \frac{q^2 E^2 \tau^2}{m},$$

où $- q$ est la charge de l'électron (masse m) soumis au champ électrique $\vec{E}$.

Dans un article ultérieur, nous présenterons les détails de cette théorie et son application à quelques cas particuliers. Sa généralisation pour les effets non isothermes est envisagée.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) P. AIGRAIN et ENGLERT, *Les semiconducteurs*, monographie Dunod.
(2) L. GODEFROY et J. TAVERNIER, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 249.
(3) J. TAVERNIER, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 99.

(*Laboratoire Central des Industries électriques, Fontenay-aux-Roses.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Théorie en thermodynamique statistique, de la fusion de quelques sels, fusibles à haute température.* Note (*) de M. **Georges Petit**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons montré dans un récent travail (1) que la théorie de la fusion de Lindemann (2), adoptée par Ubbelhohde (3), Darmois et par nous-même (4), à la suite des résultats donnés par les techniques cryométriques à haute température, conduit à une théorie non communautaire, paraissant en accord avec l'ensemble des faits expérimentaux, et se traduisant, pour un groupe de particules polyatomiques complexes : $\alpha, \ldots, \gamma, \ldots, \omega$, *identiques dans les deux phases*, par une relation du type « Lindemann généralisé » (5)

$$\frac{1}{3}S_f = n_0^L + \frac{R}{3}L_n\left[\frac{\prod_{\gamma=\alpha}^{\omega} Z_{\gamma(LC)}^{(1)}}{\prod_{\gamma=\alpha}^{\omega} Z_{\gamma(K)}^{(1)}}\right] + \frac{R}{3}L_n\left[\frac{\prod_{\gamma=\alpha}^{\omega} \varphi_{\mathrm{rot}\,\gamma}^{L}}{\prod_{\gamma=\alpha}^{\omega} \varphi_{\mathrm{rot}\,\gamma}^{K}}\right]$$

que nous écrirons pour abréger :

$$\frac{1}{3}S_f = n_0^L + \frac{R}{3}(C) + \frac{R}{3}(r),$$

issue de la relation

$$L_f = \frac{3}{2}n_0^L RT_f + RT_f(C) + RT_f(r).$$

où l'on a

L_f, chaleur de fusion;

S_f, entropie de fusion;

n_0^L, nombre total de types de particules *dans le liquide;*

Z_γ, l'intégrale de configuration de la particule soit dans un liquide théorique compact (LC), soit dans le cristal (K);

φ_{rot}, fonctions de partition de rotation, soit dans le liquide (L), soit dans le cristal (K),

où R (C) correspond à la variation d'entropie de configuration et R (r) a une variation d'entropie de rotation lors de la fusion.

Le terme constant, correspondant, indépendamment de tout autre facteur, au phénomène de la fissuration de fusion, conduisant du liquide théorique compact au liquide réel.

L'expérience montre que :

1° Le premier terme C (en Z), jamais nul, est toujours négatif, mais parfois peut être négligé. L'expérience montre qu'il peut l'être lorsque (*voir* tableau I) :

TABLEAU I.

Nom de la substance.	Système cristallin.	Contact entre ion de même signe.	C.	Remarque, formes allotropiques.	R.	1/3 S_f expérimental.	N° du type de fusion.
Gaz rares (15)	Cubique	-	$\neq 0$	-	-	$1/3\ S_f \neq 1$	1
Halogénures alcalins (8) (9) sauf ClLi, BrLi et ClAg.	Cubique	Non	0	-	-	$1/3\ S_f = 2$	2
ClLi, BrLi (6)	Cubique	Contact entre anions	<0	-	-	$1/3\ S_f < 2$	3
Oxydes alcalins terreux et OMg (16)...	Cubique	-	$=0$	-	-	$1/3\ S_f = 2$	4
Halogénures alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba) (7)...........	Cubique	Ions de même signe sans cations interstitiels dans certaines directions	<0	-	-	$1/3\ S_f < 3$	5
Cl_2Mg (16)..........	Hexagonal	-	0	-	-	$1/3\ S_f = 3$	6
NO_3Cs (10)..........	Cubique	-	0	-	0	$1/3\ S_f = 2$	7
NO_3K (10)	Rhomboédrique	-	<0	Formes allotropiques	0	$1/3\ S_f < 2$	8
NO_3Na (10)	Rhomboédrique	-	<0	»	0?	$1/3\ S_f \neq 2$	9
NO_3Li (10)..........	Trigonal	-		Pas de formes allotropiques	>0	$1/3\ S_f > 2$	10
Sulfates, chromates, tungstates alcalins..	Non cubiques	-	<0	-	$\neq 0$	$1/3\ S_f < 3$	11
Halogénures (11) de silicium, de titane..	-			-	>0	$1/3\ S_f > 1$	12

a. le cristal est très symétrique (système cubique);

b. qu'il n'existe pas de contacts entre les ions de même signe (tableau) types de fusion n°s 2 et 4], c'est alors que la structure du liquide est la plus proche de celle du cristal.

Par contre, ce facteur en Z ne peut être négligé, lorsque le système cristallin est très dissymétrique, et lorsque plusieurs particules de même signe sont en contact ou presque, soit par suite du petit diamètre d'un ion Cl Li et BrLi (Mme Blanc) (6), soit par suite des valences (halogénures alcalinoterreux avec Delbove) (7) (types de fusion n°s 3 et 5) (*voir* tableau).

2° Le second terme, qui n'intervient évidemment que pour des particules complexes polyatomiques, peut être nul si les rotations sont identiques dans les deux phases, ce qui se passe effectivement, lorsque l'existence de formes allotropiques dans le cristal fait présager la naissance des rotations avant la fusion (types de fusion n° 8 et très certainement n° 11 du tableau).

Il est positif, lorsque la rotation prend naissance à la fusion (naissance corroborée par une inexistence de formes allotropiques : type de fusion n° 10 et sans doute 12 du tableau). Ainsi au terme invariable énergétique en (3/2) kT, caractéristique de la seule fusion, et non des types particulaires, se superposent deux facteurs correctifs en C et en r parfois faibles, parfois

notables traduisant tous deux une expansion à la fusion mais étant arithmétiquement de signes contraires.

L'exemple des nitrates est particulièrement évocateur :

a. de l'existence des deux paramètres C et r numériquement antagonistes, théoriquement prévisibles dans une théorie de la fusion en thermodynamique statistique;

b. de leurs relations avec la structure cristalline à la fusion.

Cette exaltation possible des rotations à la fusion a été retrouvée récemment par Doucet ([14]) par des méthodes spectrales (effet Raman).

Ainsi la théorie de Lindemann et les résultats de la cryométrie à haute température concordent pour conférer à un terme constant une valeur de (3/2) kT, valeur plus ou moins modifiée par les termes en C et s'il y a lieu en r.

Les théories communautaires avec

$$S_f^{\text{cal/mol.degré}} \# R, \qquad \text{donc avec} \quad L_f = RT + f(C) + f(r)$$

paraissent caduques ([17]).

(*) Séance du 16 décembre 1963.

([1]) G. Petit, *Mise au point sur les théories de la fusion* (*J. Chim. Phys.*) (sous presse).

([2]) Lindemann, Cité par John Eggert et Lothar Hock. *Traité de Chimie Physique*, 2, p. 279, Dunod, Paris, 1947.

([3]) Ubbelhohde, *The structure of electrolytic solutions*, John Wiley and Sons, New York, 1959.

([4]) G. Darmois et G. Petit, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 511.

([5]) Lindemann fut conduit, en 1910, à prévoir pour les éléments monoatomiques la relation

$$S_f^{\text{cal/mol.degré}} = \frac{3}{2} R \qquad \text{ou} \qquad \frac{1}{3} S_f \# 1 \quad \text{si l'on prend} \quad \frac{R}{J} \# 2.$$

([6]) M. M. Blanc, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1960.

([7]) G. Petit et Delbove, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1388; G. Petit et A. Seyyedi, *Ibid.*, 249, 1959, p. 505.

([8]) Harrison, *Thèse d'Université*, Paris, 1955.

([9]) A. Seyyedi, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1962.

([10]) Mlle Magneron, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1959.

([11]) Handbook of chemistry and physics, *Chemical Rubber publishing*, Cleveland, Ohio.

([12]) G. Petit et Mlle Chr. Bourlange, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1788; 246, 1958, p. 1865.

([13]) Mlle Chr. Bourlange, *Traité d'Université*, Paris, 1958.

([14]) Y. Doucet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2935.

([15]) Rocard, *Thermodynamique*, Masson, Paris.

([16]) O. Kubeschewsky et E. L. L. Evans, *Metallurgical thermochemistry*, Pergamon Press, 1958.

([17]) C'est par une coïncidence fortuite qu'on aurait, pour les métaux la relation, base des théories communautaires, $S_f \# R$.

En réalité, suivant nous, on a

$$S_f^{\text{cal/mol.degré}} \# \frac{3}{2} R + R(C),$$

où R (C), terme correctif est d'un ordre de grandeur fortuit de — R/2, terme correctif qui s'introduit pour les raisons vues plus haut pour Br Li.

(*Laboratoire de Physique Enseignement, Sorbonne, Paris,* 5e.)

ÉLECTRICITÉ. — *Détermination optimale des conducteurs électriques des cryostats. Cas de l'échange thermique idéal.* Note (*) de MM. **Gérard Fournet** et **Alain Mailfert**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous examinons le problème de la détermination optimale d'un conducteur assurant le passage d'un courant électrique d'intensité I depuis un milieu extérieur jusqu'à un cryostat; cette détermination doit correspondre à l'ébullition de la quantité la plus faible d'hélium liquide. Ce problème, rendu difficile par les variations extrêmement importantes de la résistivité électrique ρ et de la conductibilité thermique λ du conducteur en fonction de la température, a déjà été étudié [(1), (2), (3)] en supposant qu'il n'y a aucun échange thermique entre le conducteur et l'hélium gazeux. Le cas correspondant à l'échange thermique idéal (aucune différence de température au contact conducteur-gaz) n'a été abordé (4) que numériquement en divisant le conducteur en une suite de tronçons, chaque tronçon ayant une température constante. Nous avons cherché une solution générale de ce dernier problème permettant d'obtenir facilement des conclusions simples.

1. Dans un premier stade de l'étude nous supposons que les paramètres λ et ρ sont indépendants de la température. Dans le cas où les conditions optimales sont réalisées, l'étude de l'équilibre thermique d'un élément du conducteur (section s constante, longueur dx) permet de trouver, après intégration, que

$$\frac{T_0-T}{\Delta T_{eq}}=-\frac{P}{(P_H)_m+P_R}-\frac{\lambda\rho I^2\,\Delta T_{eq}}{[(P_H)_m+P_R]^2}\operatorname{Log}_e\left|1-\frac{P[(P_H)_m+P_R]}{\lambda\rho I^2\,\Delta T_{eq}}\right|. \tag{1}$$

Dans cette relation, T et P désignent la température et la puissance transmise en une section quelconque du conducteur, l'indice H est relatif à l'extrémité froide du conducteur, en contact avec l'hélium liquide, tandis que l'indice o se rapporte à l'extrémité chaude [dans les conditions optimales $P_0 = 0$ et P_H est notée $(P_H)_m$]; P_R désigne la puissance thermique arrivant au cryostat par tous les chemins autres que celui constitué par le conducteur considéré; nous avons désigné par ΔT_{eq} le rapport de la chaleur latente L d'ébullition de l'hélium à sa chaleur spécifique C_p : ce rapport, qui possède bien les dimensions d'une différence de température, est de l'ordre de 4°C. La relation générale (1), appliquée dans les conditions H, fournit au premier membre le rapport de $T_0 - T_H$ à ΔT_{eq}; ce rapport possède une valeur très grande devant l'unité et, par conséquent, nous voyons que l'argument du logarithme doit être petit et que

$$\lambda\rho I^2\,\Delta T_{eq}=(P_H)_m[(P_H)_m+P_R]+\varepsilon. \tag{2}$$

Il est ensuite possible de calculer $(P_H)_m$, puis la longueur du conducteur, grâce à l'équation classique de l'écoulement de la chaleur reliant P à dT/dx.

2. Dans un deuxième stade on considère les fonctions λ (T) et ρ (T); dans les conditions optimales ($P_0 = 0$), nous obtenons alors

$$\frac{T_0 - T_H}{\Delta T_{eq}} = \int_{P=0}^{P=(P_H)_m} \frac{P\,dP}{\lambda_H \rho_H I^2 \Delta T_{eq} \frac{\lambda\rho}{\lambda_H \rho_H} - P[(P_H)_m + P_R]}, \tag{3}$$

où λ, par exemple, signifie λ (T (P)); la grande valeur du premier membre de (3) montre que, au moins pour certaines valeurs de P, le dénominateur de la fraction à intégrer doit être très petit devant $(P_H)_m^2$; une étude détaillée montre que ceci ne peut être réalisé qu'au voisinage des conditions H (P_H, T_H) et que, par conséquent,

$$\lambda_H \rho_H I^2 \Delta T_{eq} = (P_H)_m . [(P_H)_m + P_R] + \varepsilon. \tag{4}$$

L'expression générale de $(P_H)_m$ qu'on tire de (4) devient particulièrement simple quand on suppose que la puissance P_R est nulle; dans ce cas,

$$(P_H)_m = I\sqrt{\lambda_H \rho_H \Delta T_{eq}}. \tag{5}$$

Aux très basses températures, la loi de Wiedemann-Franz est de nouveau valable pour les métaux, de sorte que

$$(P_H)_m \simeq I\sqrt{L_n}\sqrt{T_H \Delta T_{eq}}, \tag{6}$$

où L_n est le nombre de Lorenz; l'expression (6) ne dépend ni du matériau, ni de la température T_0 de l'extrémité chaude du conducteur; pour une intensité du courant de 100 A la valeur universelle (6) de $(P_H)_m$ est ainsi de 0,064 W.

Une bonne expression approchée de la longueur optimale peut s'obtenir en remarquant ([5]) que la fonction P (x) est presque constante et, par conséquent,

$$l_{opt} \simeq \frac{s}{(P_H)_m} \int_{T_H}^{T_0} \lambda(T)\,dT, \tag{7}$$

où $(P_H)_m$ est déterminé par (4) dans le cas général et par (6) quand P_R est nul.

3. Dans le cas où l'échange thermique est complètement négligé, mais où λ et ρ varient avec la température en suivant approximativement la loi de Wiedemann-Franz, nous avons obtenu ([5]), indépendamment de ([3]),

$$(P_H)_m \simeq I T_0 \sqrt{L_n};$$

cette loi est en bon accord avec l'expression exacte pour le cuivre, l'aluminium et le sodium quand $T_0 = 300°K$; l'accord est moins satisfaisant

pour $T_0 = 77,4^oK$. Le rapport des expressions approchées (6) et (8) est $\sqrt{T_H \Delta T_{eq}}.T_0^{-1}$, soit environ 1,4 % pour $T_0 = 300^oK$ et 5 % pour $T_0 = 77,4^oK$. Nous voyons ainsi la diminution très considérable de $(P_H)_m$ lorsqu'on passe d'un système sans échange à un système avec échange idéal.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) R. MAC FEE, *Rev. Sc. Instr.*, 30, 1959, p. 98.
(2) R. G. MALLON, *Rev. Sc. Instr.*, 33, 1962, p. 564.
(3) W. MERCOUROFF, *Cryogenics*, 3, 1963, p. 171.
(4) SOBOL et MAC NICHOL, *Rev. Sc. Instr.*, 33, 1962, p. 473.
(5) G. FOURNET et A. MAILFERT, Rapport interne L.C.I.E. 64/980 509, septembre 1963 et article.

(*Laboratoire Central des Industries électriques, Fontenay-aux-Roses.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Relation de dispersion des ondes électromagnétiques du type* EH *dans une ligne à vannes de largeur finie et étude à la fréquence de coupure.* Note (*) de M. **Yves Garault**, présentée par M. Louis de Broglie.

En coordonnées cartésiennes, les ondes EH simples [(1), (2)] se propagent dans des structures à « ondes lentes » limitées par deux plans parfaitement conducteurs parallèles au plan xOz (*fig.* 1). Parmi ces structures nous avons étudié la ligne à vannes à l'approximation du modèle idéal à iris infiniment minces et de pas H infiniment petit. Dans la zone axiale, la composante fondamentale des différents modes est du type EH. Pour l'étudier, avec l'approximation précédente, on assimile la surface de raccordement $x = \pm a$ à une surface plane d'impédance de surface anisotrope; les deux impédances principales

$$Z_y^{II} = \frac{E_y}{H_z} \quad \text{et} \quad Z_z^{II} = -\frac{E_z}{H_y}$$

étant respectivement égales aux impédances d'ondes des modes principaux des guides rectangulaires formés par chacune des vannes. A Z_y correspond un mode à champ électrique parallèle aux iris. Pour H infiniment petit, ce mode est évanescent dans les vannes, d'où $Z_y = 0$ et $E_y = 0$. A Z_z correspond un mode stationnaire de type TE_{q0} dans le sens des x, ayant un champ électrique E_z perpendiculaire aux parois des iris; d'où, en $x = a$,

$$Z_z^{II} = jZ\frac{k}{k'_x}\,\mathrm{tg}\,k'_x l, \qquad k'^2_x = k^2 - k_y^2, \qquad k = \frac{\omega}{c}, \qquad k_y = q\frac{\pi}{2b}, \qquad Z = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}.$$

Pour une onde EH, si E_y est nul en $x = a$, E_y est nul pour tout $|x| < a$ et les solutions d'ondes EH sont dans le modèle idéal du type longitudinal électrique LE_y ($E_y = 0$). Nous désignerons respectivement par modes $LE_y^{(S)}$ (symétriques) et $LE_y^{(A)}$ (antisymétriques) les modes pour lesquels E_z est une fonction paire ou impaire de x. Compte tenu de la symétrie de la structure, il suffit pour obtenir les relations de dispersion d'égaler en $x = \pm a$ les impédances Z_z des modes LE_y à Z_z^{II}. Lorsque E_z est une fonction hyperbolique de x dans la zone axiale, les composantes des modes LE_y ont pour expressions en omettant le facteur de propagations $\exp j(\omega t - \beta z)$:

Modes $LE_y^{(S)}$:

$$E_z = E\,\mathrm{ch}\,k_x x \sin k_y y, \qquad Z H_z = \frac{\beta k_y}{k k_x} E\,\mathrm{sh}\,k_x x \cos k_y y,$$

$$E_x = j\frac{\beta}{k_x} E\,\mathrm{sh}\,k_x x_x \sin k_y y, \qquad Z H_x = j\frac{k_y}{k} E\,\mathrm{ch}\,k_x x_x \cos k_y y,$$

$$E_y \equiv 0; \qquad Z H_y = j\frac{k^2 - k^2}{k k_x} E\,\mathrm{sh}\,k_x x \sin k_y y;$$

en $x = a$:

$$Z_z = -\frac{E_z}{H_y} = j\,\frac{kk_x}{k^2 - k_y^2}\,Z \coth k_x a.$$

Modes $LE_y^{(A)}$:

$$E_z = E \operatorname{sh} k_x x \sin k_y y, \qquad Z H_z = \frac{\beta k_y}{k k_x} E \operatorname{ch} k_x x \cos k_y y,$$

$$E_x = j\frac{\beta}{k_x} E \operatorname{ch} k_x x \sin k_y y, \qquad Z H_x = j\frac{k_y}{k} E \operatorname{sh} k_x x \cos k_y y,$$

$$E_y \equiv 0; \qquad Z H_y = j\frac{k^2 - k_y^2}{k k_x} E \operatorname{ch} k_x x \sin k_y y;$$

en $x = a$:

$$Z_z = -\frac{E_z}{H_y} = j\,\frac{kk_x}{k^2 - k_y^2}\,Z \operatorname{th} k_x a,$$

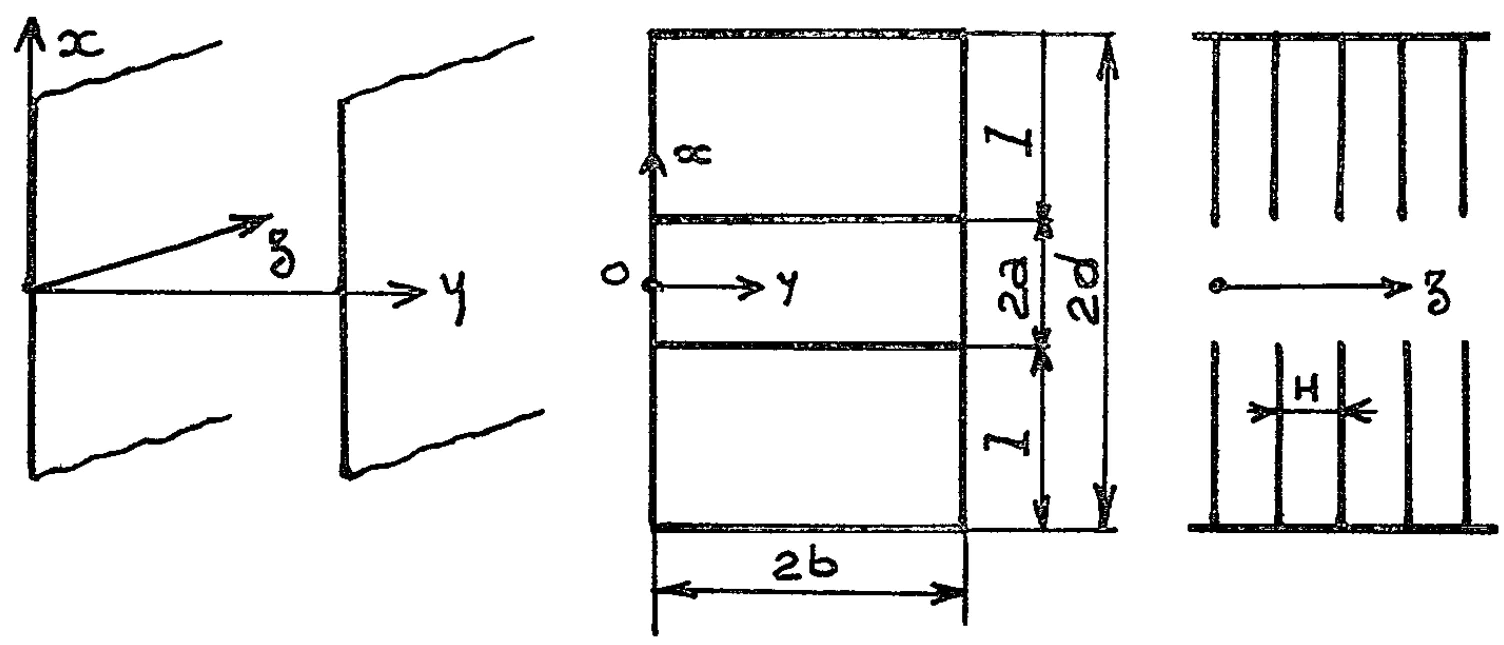
où

$$k^2 - \beta^2 = k_y^2 - k_x^2, \qquad \text{avec} \quad k_y = q\,\frac{\pi}{2b}$$

pour que les conditions aux limites

$$E_z = \frac{\partial H_z}{\partial y} = 0$$

en $y = 0$ et $y = 2\,b$ soient satisfaites.



Structure des modes et expressions des relations de dispersion en fonction du point de fonctionnement dans le diagramme de Brillouin (k, β). — Pour q et $2b$ fixés, k_y a une valeur déterminée, indépendante de la fréquence. Il est possible de montrer dans ces conditions que, dans le diagramme (k, β), il y a pour les modes LE_y deux zones séparées par l'hyperbole $k = \sqrt{\beta^2 + k_y^2}$ dont les points correspondent au cas où les champs sont indépendants de x. Pour tous les points situés au-dessus de cette hyperbole, les champs varient selon une fonction trigonométrique en x tandis que pour ceux qui sont situés en dessous, la variation en x est une fonction hyperbolique. Pour $k < k_y$ le mode TE_{q0} des vannes est évanescent et les champs des modes LE_y sont hyperboliques en x. On voit facilement que les relations de dispersion n'ont alors aucune racine. Nous n'aurons à considérer que

le cas de k'_x réel ($k > k_y$), d'où les expressions des relations de dispersion suivant le point du diagramme de Brillouin :

$$\text{pour}\quad k \geqq \sqrt{\beta^2 + k_y^2},\quad \chi_x a = j k_x a : \qquad k'_x l \operatorname{tg} k'_x l = \begin{cases} \dfrac{l}{a}\chi_x a \operatorname{cotg} \chi_x a & (\text{onde } LE_y^{(S)}), \\ -\dfrac{l}{a}\chi_x a \operatorname{tg} \chi_x a & (\text{onde } LE_y^{(A)}); \end{cases}$$

$$k_y < k \leqq \sqrt{\beta^2 + k_y^2} : \qquad k'_x l \operatorname{tg} k'_x l = \begin{cases} \dfrac{l}{a} k_x a \coth k_x a & (\text{onde } LE_y^{(S)}), \\ \dfrac{l}{a} k_x a \operatorname{tg} k_x a & (\text{onde } LE_y^{(A)}). \end{cases}$$

Lorsque $b \Rightarrow \infty$, $k_y \Rightarrow 0$ et les modes LE_y dégénèrent en solutions d'ondes TM de la ligne à vanne infinie étudiée par L. Brillouin [3].

Étude des modes au voisinage de la fréquence de coupure. — A la coupure

$$v_\varphi = \infty, \qquad \beta = 0 \qquad \text{et} \qquad \chi_x = k'_x.$$

Pour les modes $LE_y^{(S)}$ nous avons $\operatorname{tg} k'_x l = \operatorname{cotg} k'_x a$, soit

$$(k'_x l)_c = (2p+1)\frac{\pi}{2}\frac{l}{d} \qquad \text{et} \qquad (\chi_x a)_c = (2p+1)\frac{\pi}{2}\left(1 - \frac{l}{d}\right),$$

d'où des fréquences de coupure

$$f_{c_{pq}} = c\sqrt{\frac{(2p+1)^2}{(4d)^2} + \frac{q^2}{(4b)^2}}$$

qui sont égales à celles des modes $TM_{2p+1,\,q}$ du guide lisse de mêmes dimensions $2b \times 2d$, auxquels se réduisent les modes $LE_y^{(S)}$.

Pour les modes $LE_y^{(A)}$ les fréquences de coupure sont données par les valeurs de k'_x solutions de $\operatorname{tg} k'_x l = -\operatorname{tg} k'_x a$, soit

$$(k'_x l)_c = p\pi\frac{l}{d} \qquad \text{et} \qquad (\chi_x a)_c = p\pi\left[1 - \frac{l}{d}\right],$$

d'où

$$f_{c_{pq}} = c\sqrt{\frac{(2p)^2}{(4d)^2} + \frac{q^2}{(4b)^2}}$$

lorsque $p \neq 0$, $\chi_{x_c} \neq 0$ et, à la coupure, les modes $LE_y^{(A)}$ se réduisent aux modes TM_{2pq} du guide lisse de mêmes dimensions $2b \times 2d$. Lorsque $p = 0$, $f_{c_{0q}} = c\,(q/4\,b)$ et à la coupure k'_x et k_x sont nuls. Au voisinage de ce point nous avons, d'après la relation de dispersion,

$$k_x^2 = \frac{l}{a} k_x'^2,$$

d'où, puisque $\beta^2 = k_x^2 + k_x'^2$, nous déduisons que pour $\beta \Rightarrow 0$,

$$\frac{\beta}{k_x} \Rightarrow \sqrt{\frac{d}{l}} \neq 0.$$

D'après les expressions des modes $LE_y^{(A)}$ nous voyons que ceux-ci se réduisent alors dans la zone axiale aux modes TE_{0q} (en z) du guide lisse de même largeur $2b$ et de hauteur $2a$. Près du " cut-off ", ces modes auront des composantes variant en fonction hyperbolique de x à l'opposé de tous les autres modes LE_y dont les champs varieront d'abord en fonction trigonométrique de x. Pour obtenir la répartition des fréquences de coupures suivant le facteur de forme $F = b/d$ du guide, il suffit de construire dans un diagramme x, y le quadrillage obtenu en traçant les droites $x = q$, $y = nF$ [avec $n = (2p + 1)$ ou $2p$ suivant le cas]. En désignant par P le point d'intersection de ces droites, nous avons

$$f_{c_{nq}} = \frac{c}{4b}\sqrt{n^2F^2 + q^2} = \frac{c}{4b}|OP|.$$

Pour les grandes valeurs de F on rencontrera tout d'abord les modes $LE_{y_{0q}}$ (TE_{0q} à la coupure) tandis que pour F petit ($\simeq 0,5$), ce sont au contraire les modes $LE_{y_{n1}}$ (TE_{01} et TM_{n1} à la coupure).

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) Y. GARAULT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 843.

(2) Y. GARAULT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2940.

(3) L. BRILLOUIN, *Propagation des ondes dans les milieux périodiques*, Masson, Paris.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay*, *Seine-et-Oise*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Mesure du produit* T_1 T_2 *des temps de relaxation d'un charbon en fonction de la température, à la fréquence de* 34,6 GHz. *Calcul de* T_1. Note (*) de M. **Jacques Conard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons appliqué la méthode de saturation à la mesure de produit T_1T_2 dans un échantillon de charbon pyrolisé à basse température (Faulquemont 400°) aux températures de 300, 77 et 4°K. Le temps de relaxation T_1 varie peu aux températures inférieures à 77°K. L'interaction d'échange doit jouer un rôle important dans le mécanisme de relaxation.

1. *Préparation de l'échantillon.* — Il est important de la préciser à cause de l'influence de l'oxygène adsorbé sur le temps de relaxation T_1. Le charbon de Faulquemont, réduit en poudre et pyrolisé à 400°C [1] était placé dans un tube de téflon collé sur le piston d'accord de la cavité. Le dégazage était obtenu dans le vase cryogénique lui-même par chauffage à 100°C en atmosphère d'hélium pendant 5 h et pompage sous vide pendant 24 h. Pour les mesures l'échantillon se trouvait, soit sous atmosphère d'hélium (300 et 77°K), soit dans le bain d'hélium liquide (4,2°K). Les pertes diélectriques de ce charbon sont très importantes dans la bande des 35 000 MHz. Ce sont elles principalement qui amortissent la résonance de la cavité. La raie de résonance électronique de ce charbon est connue par d'autres travaux [2] qui ont établi qu'elle était de largeur inhomogène avec une concentration de 10^{19} spins/g. C'est la plus forte concentration permise avant que la raie ne soit rétrécie par échange.

2. *Description de la méthode de mesure.* — La cavité de mesure, du type rectangulaire résonnant suivant le mode H_{012}, est placé à l'extrémité d'un bras d'un « Té magique », alimenté par un klystron de puissance maximale 100 mW, suivi d'un atténuateur étalonné. Le point de fonctionnement du cristal est maintenu constant en ajoutant au signal issu de la cavité, une onde d'amplitude réglable, prélevée avant l'atténuateur étalonné par un coupleur directif. Dans ces conditions, le signal issu de la cavité a une amplitude petite par rapport à celle du signal qui fixe la polarisation du cristal. L'amplitude du signal enregistré est alors proportionnelle à l'amplitude du signal issu de la cavité.

La phase de cette onde supplémentaire peut être également ajustée pour rendre le spectroscope sensible à l'absorption. Malgré une saturation importante de l'absorption, il a été possible d'enregistrer les dérivées des courbes d'absorption sans mélange avec la composante de dispersion de la raie.

La mesure de la puissance incidente dans la cavité est faite en substituant à la cavité (qui est toujours réglée à l'adaptation maximale) une thermistance dans une monture adaptée. L'étalonnage du pont qui mesure

cette puissance est vérifié à partir d'une source puissante (5 W) suffisamment atténuée et dont la puissance est mesurée par une méthode calorimétrique.

Le champ magnétique de 12 500 gauss nécessaire est produit dans un entrefer de 4 cm. Le vase cryogénique est métallique. Ceci impose que les bobines qui produisent le balayage étroit à 380 Hz, suivant la direction du champ magnétique directeur, soient placées à l'intérieur du vase cryo-

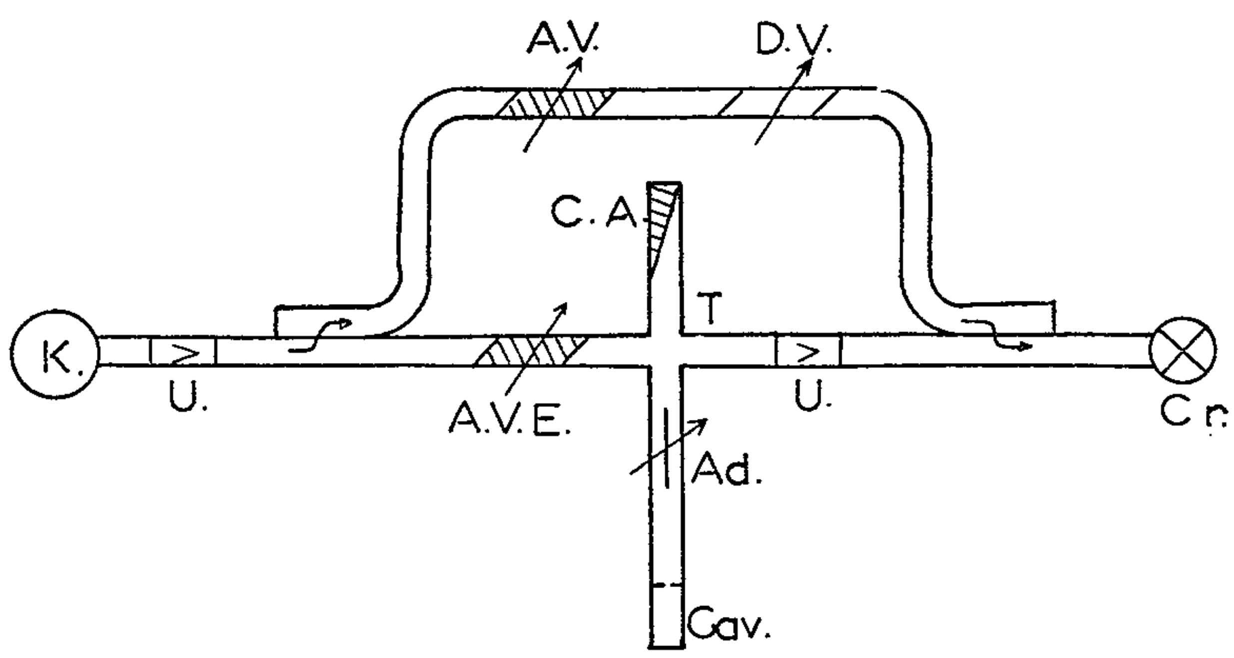


Fig. 1. — Spectroscope à résonance magnétique.
K, klystron; U, ligne unidirectionnelle; A. V., atténuateur variable; A. V. E., atténuateur variable étalonné; D. V., déphaseur variable; C. A., charge adaptée; T, té magique; Ad., adaptateur; Cav., cavité; Cr., cristal.

génique contre les parois de la cavité. En effet, situées à l'extérieur, elles induisent des courants de Foucault dans les parois du vase, produisent une ébullition prohibitive du liquide cryogénique et une atténuation de la modulation en champ.

3. *Résultat des mesures.* — L'amplitude de l'absorption due à la raie de résonance s'est saturée comme il est prévu pour une raie de largeur inhomogène ([4]). Le produit $T_1 T_2$ des temps de relaxation peut être calculé en appliquant la théorie donnée par Portis ([4]). Le champ tournant H_1 dans la cavité est lié à la puissance incidente P par la relation

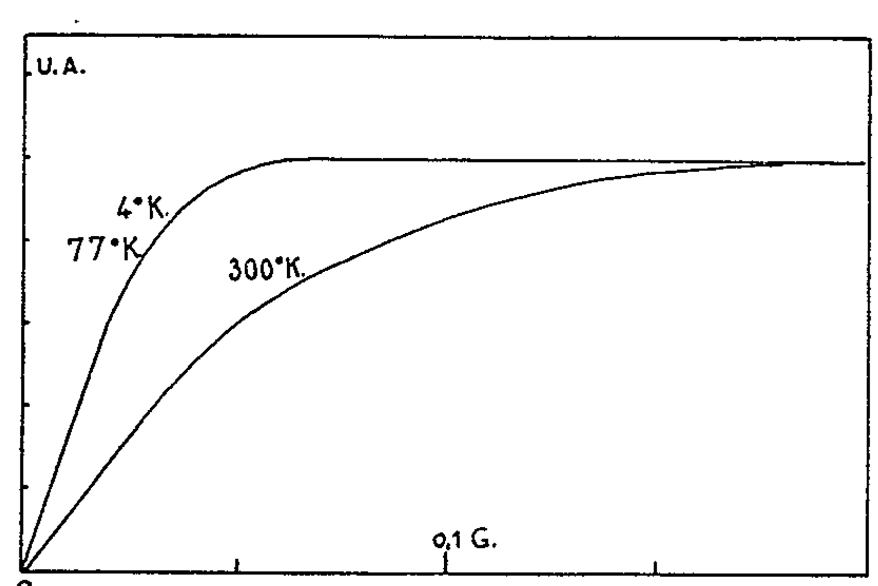


Fig. 2. — Courbes de saturation.
Amplitude de l'absorption (en unités arbitraires)
en fonction du champ tournant à 34,6 GHz (en gauss).

$H_1^2 = Q.P.\ 0{,}41.10^{-2}$ avec P en watts, H_1 en gauss, pour la cavité rectangulaire H_{012} à la longueur d'onde utilisée $\lambda_0 = 0{,}86$ cm — et Q = 500.

On en déduit

$$T_1 T_2 = \frac{1}{\gamma^2 H_1^2} = \frac{31{,}2}{PQ}.$$

Le tableau ci-dessous indique les résultats en les comparant à ceux obtenus à 10 000 MHz. On a calculé T_1 en supposant $T_2 = 6.10^{-8}$ s [(3), (7)] indépendant de la température.

	Charbons de Faulquemont (400°C).			Charbons de sucre (400°C).	
	Bande Q.		Bande X.	Bande X.	Bande X.
T°K.	$T_1 T_2$ µs² (mesuré).	T_1 µs	T_1 µs (1) (saturation).	T_1 µs (3) (impulsions).	T_1 µs (6) (saturation).
300	85	1 400	1	–	20
77	520	8 700	–	–	–
4,2	600	10 000	–	40	–
1,4	–	–	–	80	–

L'erreur provient comme il est habituel, de la difficulté d'évaluer de façon absolue l'intensité du champ hyperfréquence H_1 au niveau de l'échantillon, dans des conditions thermiques aussi différentes.

Elle peut affecter les valeurs indiquées d'un facteur compris entre 1/2 et 2, mais la variation relative de T_1 en fonction de la température est connue avec une meilleure précision.

4. *Discussion des résultats.* — On remarque que le temps de relaxation T_1 varie peu avec la température dans la bande des 8 mm, alors qu'il a augmenté de plus de 1000 fois en passant de 3 000 à 12 000 Oe. La faible variation du temps T_1 avec la température montre que l'interaction d'échange est assez importante pour que l'énergie d'échange joue, au moins partiellement, le rôle de thermostat. L'augmentation de T_1 avec le champ directeur montre que l'efficacité relative des autres mécanismes de relaxation, déjà faible, a diminué. Une évaluation quantitative de la fréquence d'échange, à partir des valeurs de T_1 pour deux valeurs différentes du champ suivant la méthode proposée par Goldsborough, Mandel et Pake [(5), (8)] donne 15 000 MHz, valeur nettement supérieure à la valeur calculable à partir de la largeur de raie.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) L'échantillon de charbon Faulquemont (pyrolisé à 400°C) nous a été fourni par M. J. Uebersfeld.

(2) J. UEBERSFELD, *Thèse*, Paris (*Ann. Phys.*, 13, 1955, p. 95).
(3) R. C. PASTOR et R. H. HOSKINS, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 264.
(4) A. M. PORTIS, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1071-1078.
(5) J. P. GOLDSBOROUGH, M. MANDEL et G. E. PAKE, *Phys. Rev. Let.*, 4, 1960, p. 13.
(6) L. S. SINGER, W. J. SPRY et W. H. SMITH, *Proc. 3th Conf. on Carbon*, Pergamon Press, 1959, p. 121.
(7) J.-G. THÉOBALD, *Thèse*, Paris, 1962.
(8) N. BLOEMBERGEN et S. WANG, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 72.

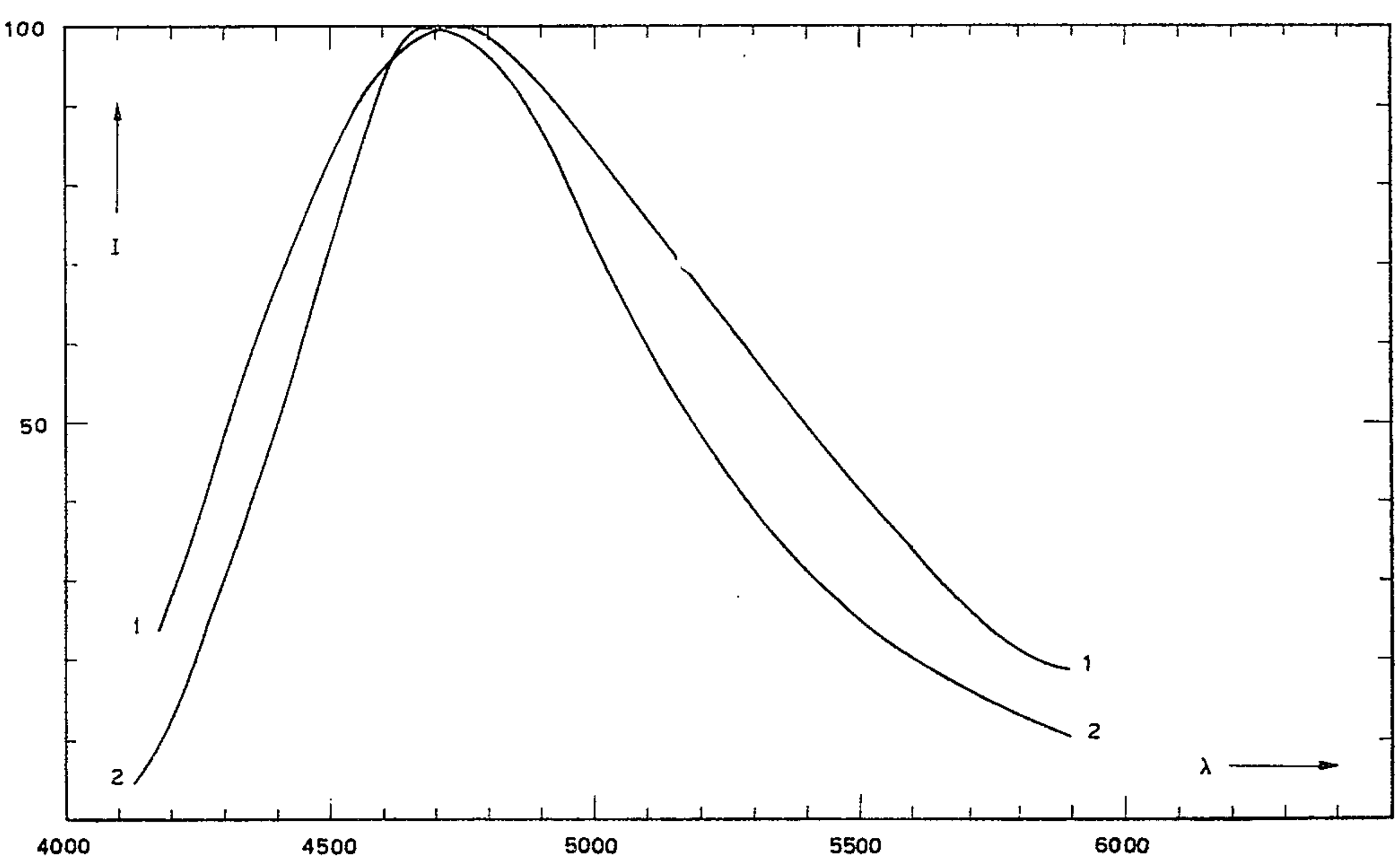
(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

LUMINESCENCE. — *Les sels fluorescents de la papavérine avec les halogénures de zinc et de cadmium.* Note (*) de Mme **Xénia Vélachevitch**, MM. **Sreten Schlivitch** et **Ilia Bouritch**, présentée par M. Jean Lecomte.

De même que le chlorure de manganèse (1), les halogénures de zinc et de cadmium donnent, avec certains alcaloïdes et notamment la papavérine, des complexes luminescents. Description des spectres d'émission.

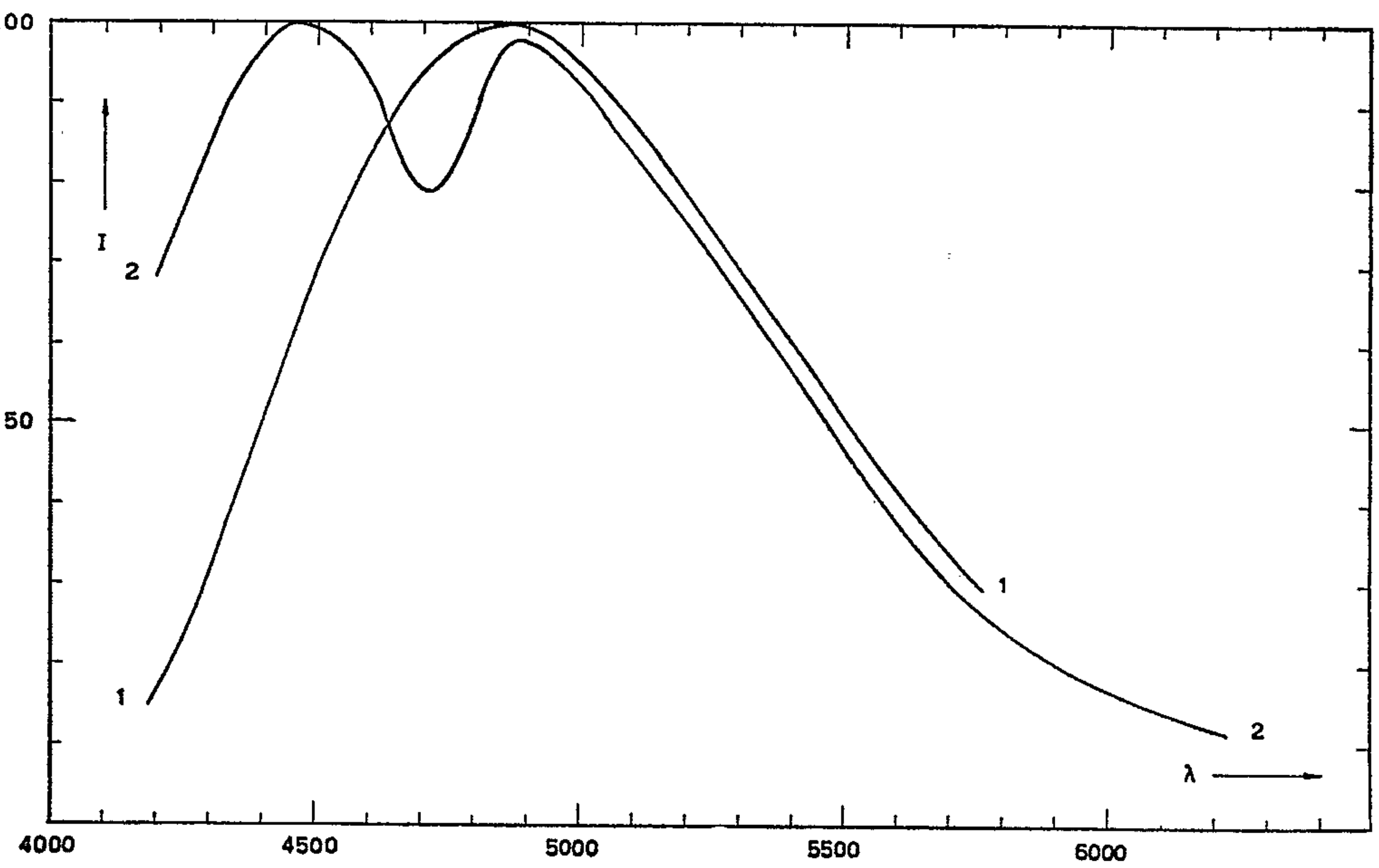
La papavérine forme, avec le cadmium et le zinc, des complexes fluorescents. Ce sont les sels obtenus par précipitation à partir des solutions de $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdI_2 et de $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2. La composition chimique de ces sels est bien connue (2); ils ont été préparés ici par cristallisation à partir de la solution alcoolique. Nous avons déterminé leurs spectres d'émission de fluorescence sous irradiation ultraviolette 3 650 Å.

Le type de ces sels est $2C_{20}H_{21}O_4N + 2\,HCl + CdCl_2$, qui émet une fluorescence très lumineuse dans le vert bleu. A la température ordinaire, le maximum du spectre d'émission se situe vers 475 mμ; à la température de l'air liquide le spectre devient plus étroit et son maximum est un peu déplacé vers les courtes longueurs d'onde. L'intensité de la fluorescence reste approximativement la même à ces deux températures.

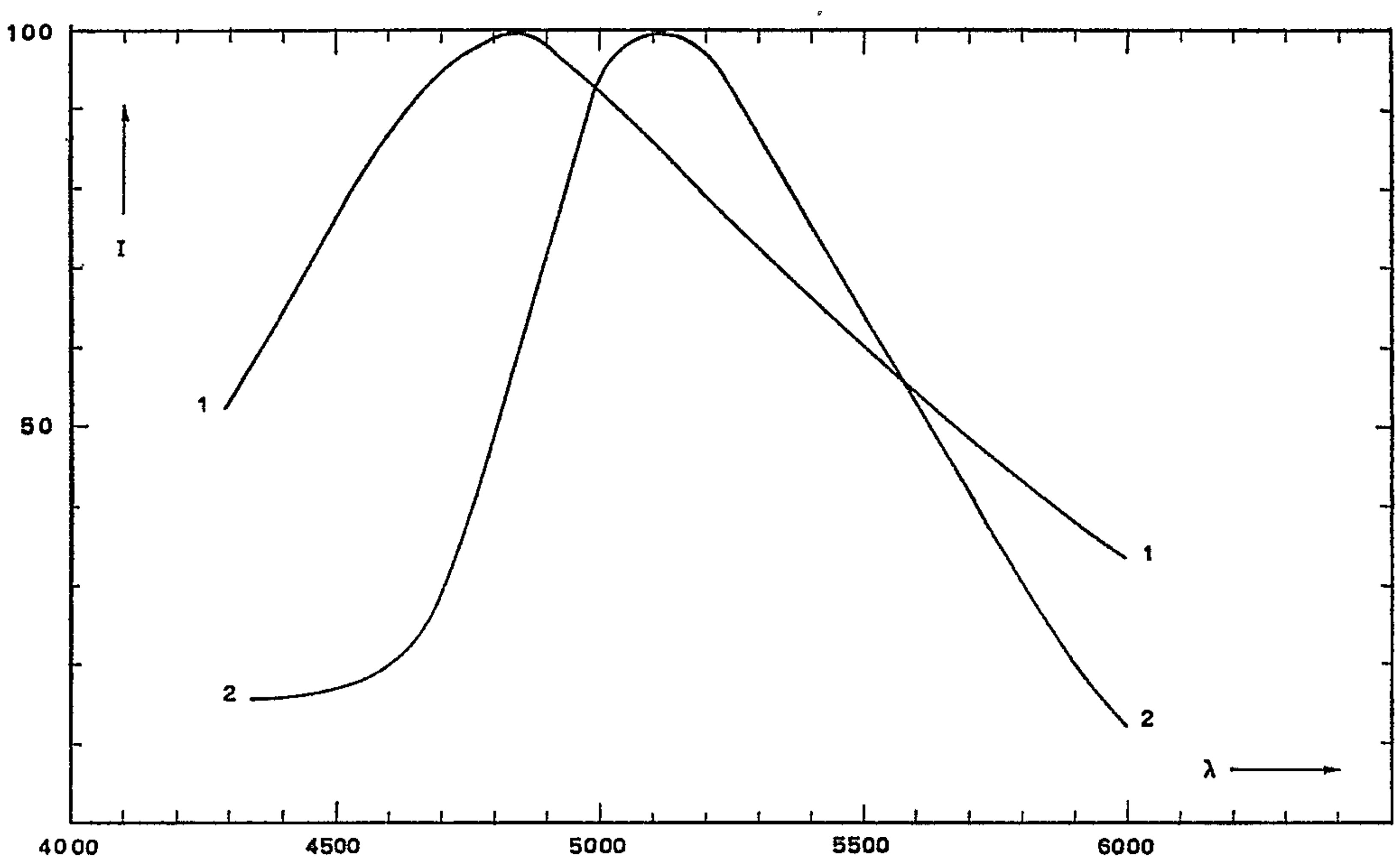


a

Fig. 1. — Spectres d'émission obtenus avec la papavérine et $CdCl_2$ (*a*), $CdBr_2$ (*b*), CdI_2 (*c*).
Courbes : 1, température ordinaire; 2, température de l'air liquide.



b



c

Avec $CdBr_2$, l'émission se place également dans le vert bleu (maximum à 486 mμ, à température ordinaire); à la température de l'air liquide ce maximum paraît s'être peu déplacé; mais il s'y ajoute un second maximum, situé dans le bleu à 445 mμ. L'intensité de la fluorescence apparaît alors plus forte qu'à température ordinaire.

La luminescence du sel obtenu avec la papavérine et CdI_2, à la température ordinaire, est jaune verdâtre. A l'air liquide on observe une

fluorescence jaune très intense. La bande d'émission se montre fortement dissymétrique et paraît présenter deux ou plusieurs composantes. Ces bandes ne sont pas résolues, et l'on observe un seul maximum très large, qui se déplace vers les grandes longueurs d'onde au refroidissement.

Des effets analogues s'obtiennent pour l'isoquinoléine, qui donne aussi des sels avec le cadmium, mais dont la fluorescence est beaucoup plus

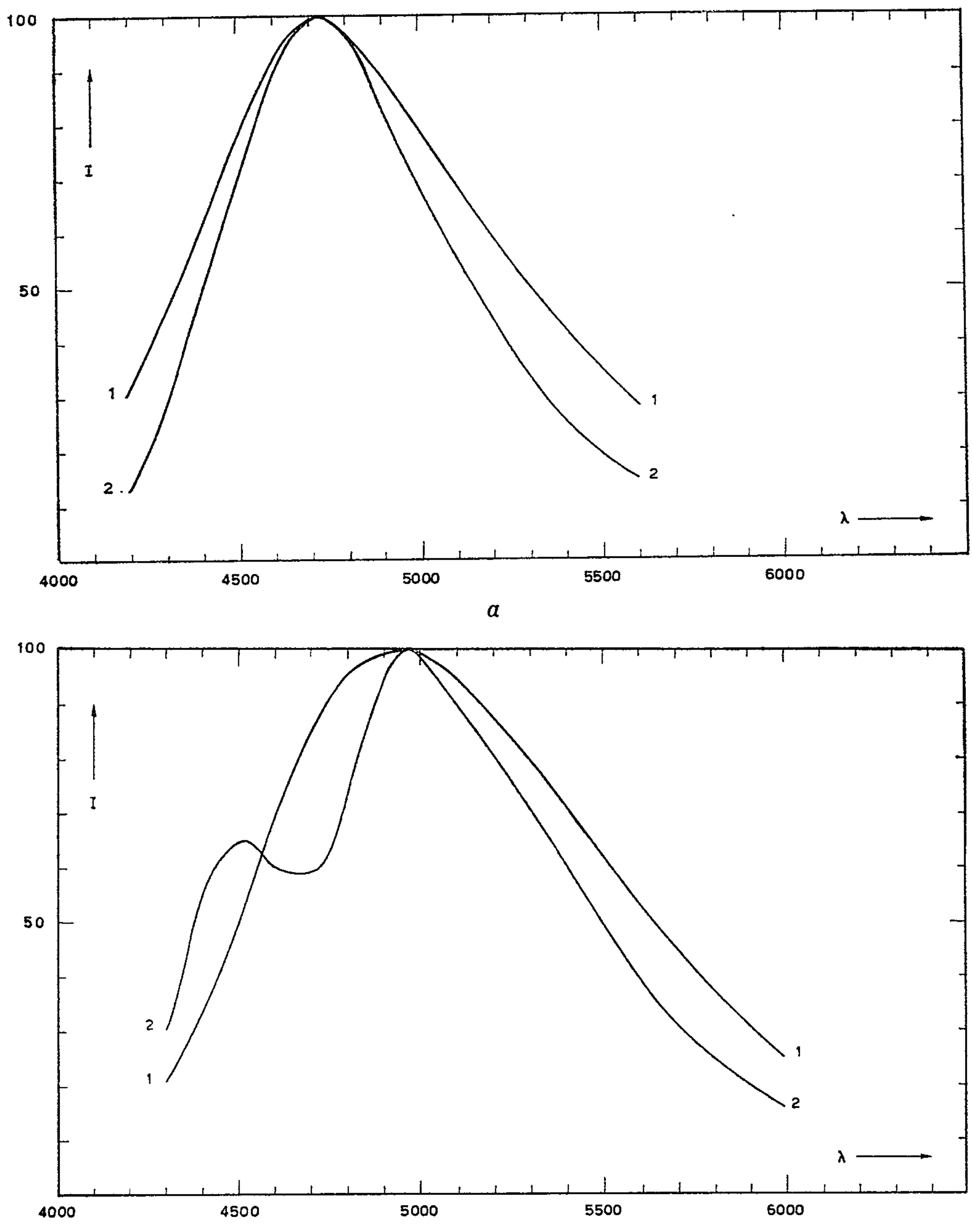
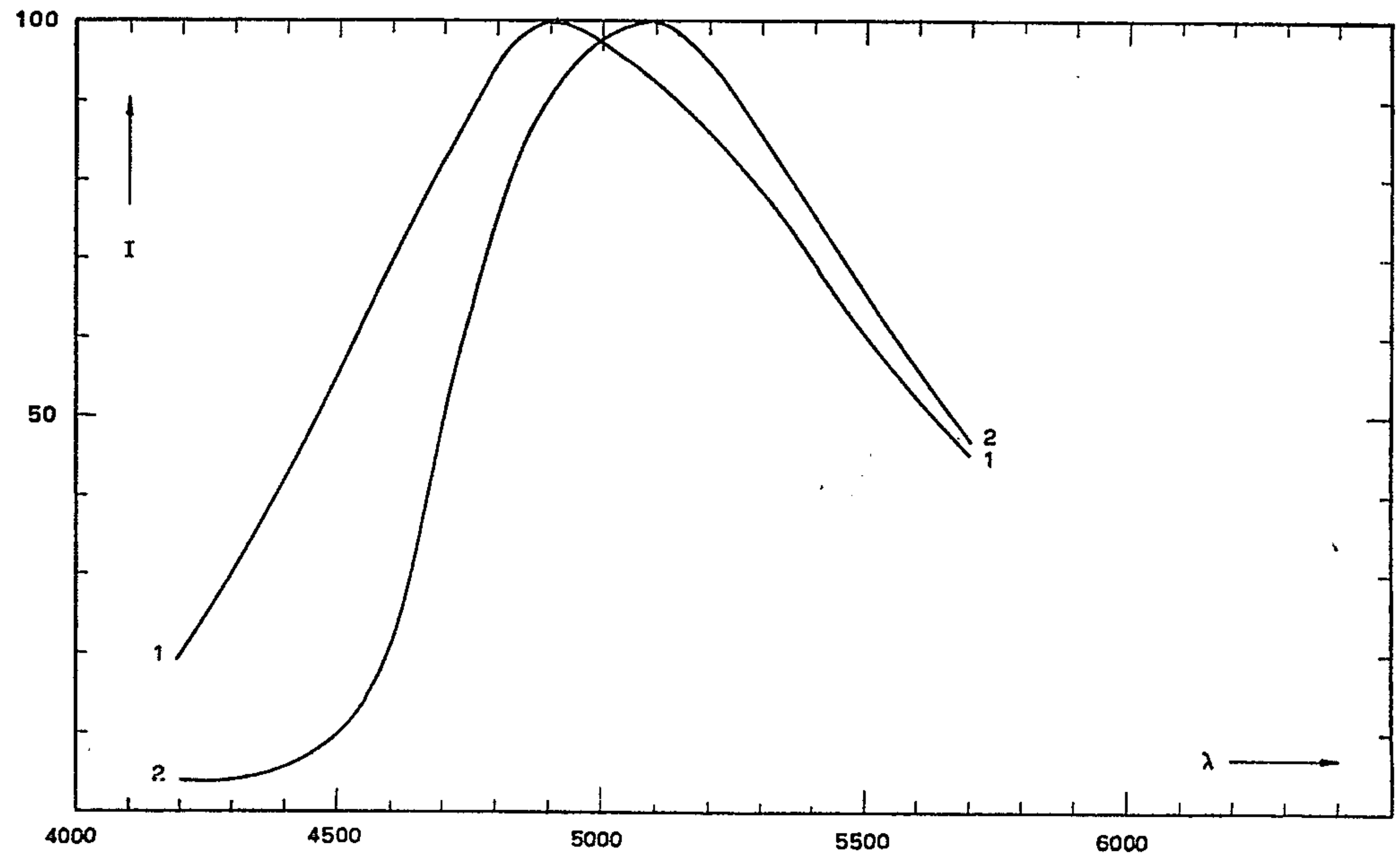


Fig. 2. — Spectres d'émission obtenus avec la papavérine et $ZnCl_2$ (*a*), $ZnBr_2$ (*b*), ZnI_2 (*c*).
Courbes : 1, température ordinaire; 2, température de l'air liquide.



c

faible à la température ordinaire. L'émission, qui est alors relativement la plus intense, se rapporte au sel obtenu avec $CdCl_2$; cette émission se situe dans le bleu, et ne change pas à la température de l'air liquide. La fluorescence des sels formés avec $CdBr_2$ et surtout CdI_2 est très faible à température ordinaire, mais devient forte à celle de l'air liquide.

Les complexes obtenus avec la papavérine et les sels de zinc présentent les mêmes phénomènes : le maximum du spectre varie peu entre la température ordinaire et celle de l'air liquide pour $ZnCl_2$, le spectre étant seulement plus étroit; un second maximum dans le bleu apparaît pour $ZnBr_2$ tandis qu'on observe une bande très large, dont le maximum se déplace vers les grandes longueurs d'onde, pour ZnI_2.

Nous avons, enfin, étudié la fluorescence des sels obtenus avec d'autres alcaloïdes du groupe de l'isoquinoléine. Le tableau ci-dessous donne la position des maximums des spectres d'émission à l'air liquide :

Papavérine + $CdCl_2$.....	468 mμ	Cotarnine + $CdBr_2$.......	565 mμ
Narcotine + $CdCl_2$......	480 »	Papavérine + CdI_2.......	510 »
Cotarnine + $CdCl_2$......	495 »	Narcotine + CdI_2........	567 »
Papavérine + $CdBr_2$.....	488 » (et 445 mμ)	Cotarnine + CdI_2........	561 »
Narcotine + $CdBr_2$......	568 »		

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3855.

(2) BEILSTEINS, *Hand. der Org. Chemie.*

(3) I. BOURITCH, *Bull. Soc. Mat. et Phys. Belgrade*, 15, 1963, p. 147.

(4) L. EKKERT, *Ph. Zentralhalle*, 74, 1933, p. 24.

(*Faculté de Pharmacie, Belgrade*
et *Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude de la polarisation des ondes élastiques de vitesse extrémale se propageant dans les cristaux.* Note (*) de MM. **Nino Boccara** et **André Zarembovitch**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude de la propagation d'une onde plane dans un cristal se ramène à la recherche des vecteurs propres et des valeurs propres de la matrice d'éléments

$$\Gamma_{ij} = c_{ikjl}\,\alpha_k\,\alpha_l,$$

où

c_{ikjl} est le tenseur des constantes élastiques;

α_k, α_l (k, l = 1, 2, 3) désignent les cosinus directeurs du vecteur d'onde.

Les vecteurs propres représentent les polarisations des ondes se propageant dans la direction considérée et les valeurs propres le produit ρv^2 de la masse volumique par le carré de la vitesse de propagation de l'onde.

Appelons surface des valeurs propres la surface à trois nappes L, T_1, T_2, dont le rayon vecteur a pour module $\lambda = \rho v^2$ et pour direction celle du vecteur d'onde. La nappe L correspond aux ondes dont la polarisation est presque longitudinale et les nappes T_1 et T_2 aux ondes dont les polarisations sont presque transversales.

Borgnis [1] a cherché les directions de propagation suivant lesquelles la polarisation des ondes était exactement longitudinale. Il a montré que, pour certains systèmes cristallins, des directions autres que les directions des axes de symétrie possédaient cette propriété [2]. Musgrave [4] a tracé pour certains cristaux les courbes représentant les variations des vitesses des ondes en fonction des directions de propagation. Il existe des directions autres que celles des axes de symétrie suivant lesquelles les vitesses de propagation sont extrémales. Nous nous proposons de montrer qu'il y a une relation entre le problème de la recherche des valeurs extrémales des vitesses et l'étude des états de polarisation des ondes.

Quand v a une valeur extrémale, la valeur propre $\lambda = \rho v^2$ est elle-même extrémale. λ satisfait à l'équation caractéristique

$$f(\lambda;\, \alpha_1,\, \alpha_2,\, \alpha_3) = \text{dét}\,\|\Gamma_{ij} - \lambda\delta_{ij}\| = 0.$$

Pour que λ soit extrémale, il faut et il suffit que le rayon vecteur soit normal à la surface des valeurs propres, ce qui, en excluant les points ombilicaux, se traduit analytiquement par

$$\frac{\partial f}{\partial \alpha_k}\alpha_l - \frac{\partial f}{\partial \alpha_l}\alpha_k = 0 \qquad (k,\, l = 1,\, 2,\, 3).$$

Établissons les propositions suivantes :

1. Lorsque, suivant une direction, il peut se propager une onde exactement longitudinale, la vitesse de propagation est extrémale.

Le milieu cristallin est rapporté à un système de référence orthonormé. Supposons qu'il se propage suivant l'axe Ox_1 une onde longitudinale. La vitesse de propagation d'une telle onde est $\sqrt{c_{1111}/\rho}$ (ou $\sqrt{c_{11}/\rho}$ en notation à deux indices) et dans un tel référentiel

$$c_{1112} = c_{1113} = 0 \qquad (\text{ou } c_{16} = c_{15} = 0).$$

Les conditions d'extrémum se réduisent ici aux conditions $\partial f/\partial\alpha_2 = 0$ et $\partial f/\partial\alpha_3 = 0$ qui sont satisfaites car :

$$\Gamma_{11} - \lambda = \Gamma_{12} = \Gamma_{13} = 0$$

et

$$\frac{\partial\Gamma_{11}}{\partial\alpha_2} = \frac{\partial\Gamma_{11}}{\partial\alpha_3} = 0.$$

Il faut noter que la proposition pour les ondes transversales n'est pas exacte $\partial\Gamma_{22}/\partial\alpha_2$ et $\partial\Gamma_{22}/\partial\alpha_3$ étant différents de zéro.

Si pour une direction de propagation donnée, une vitesse est extrémale, la polarisation de l'onde correspondante est en général difficile à préciser, sauf en présence d'éléments de symétrie.

2. Si suivant une direction de propagation située dans un miroir la vitesse de l'onde correspondant à la nappe L est extrémale, l'onde est exactement longitudinale.

Cette proposition présente un intérêt particulier dans le cas du système hexagonal où tout vecteur d'onde est contenu dans un miroir, l'axe senaire étant un axe d'isotropie élastique.

Le milieu cristallin est rapporté à un système de référence orthonormé tel que l'axe Ox_1 coïncide avec la direction du vecteur d'onde et que l'axe Ox_2 soit perpendiculaire au miroir. Dans ces conditions, on a

$$c_{14} = c_{16} = c_{24} = c_{26} = c_{34} = c_{36} = c_{54} = c_{56} = 0.$$

Par ailleurs, les conditions d'extrémum imposent pour l'onde correspondant à la nappe L, $c_{15} = 0$, ce qui démontre la proposition. Pour l'onde correspondant à la nappe T_1 (onde dont la polarisation est située dans le miroir), lorsque sa vitesse est extrémale, sa polarisation n'est pas exactement transversale.

3. Dans un cristal cubique, toute onde de vitesse extrémale est exactement longitudinale ou exactement transversale.

Le milieu cristallin est rapporté à un système de référence orthonormé confondu avec les arêtes du cube. Si l'on pose [5]

$$x = \frac{\rho v_2 - c_{44}}{c_{11} - c_{44}}, \quad k = \frac{c_{11} + c_{44}}{c_{11} - c_{44}}.$$

L'équation caractéristique se met sous la forme

$$\begin{vmatrix} x^2 - \alpha_1^2 & k\alpha_1\alpha_2 & k\alpha_1\alpha_3 \\ k\alpha_1\alpha_2 & x^2 - \alpha_2^2 & k\alpha_2\alpha_3 \\ k\alpha_1\alpha_3 & k\alpha_2\alpha_3 & \alpha^2 - \alpha_3^2 \end{vmatrix} = 0,$$

x est extrémal lorsque v est extrémale. Les conditions pour que x soit extrémal sont

$$\alpha_1 \alpha_2 (\alpha_2^2 - \alpha_1^2) = k \alpha_3^2 (\alpha_2^2 - \alpha_1^2)$$

et les deux autres relations obtenues par permutation circulaire, k s'exprime uniquement en fonction des constantes élastiques. Les solutions de ce système sont les cosinus directeurs des axes de symétrie. Dans le système cubique, les ondes qui se propagent suivant les axes de symétrie étant exactement longitudinales ou exactement transversales, la proposition est établie.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) F. E. BORGNIS, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1000-1005.

(2) En dynamique du réseau cristallin, cette étude peut être conduite de façon plus générale (3).

(3) N. BOCCARA, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 921-924.

(4) M. J. P. MUSGRAVE, *Rep. Prog. Phys.*, 22, 1959, p. 74-96.

(5) L. HOPF et G. LECHNER, *Verh. dtsch. Phys. Ges.*, 16, 1914, p. 643.

(Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.)

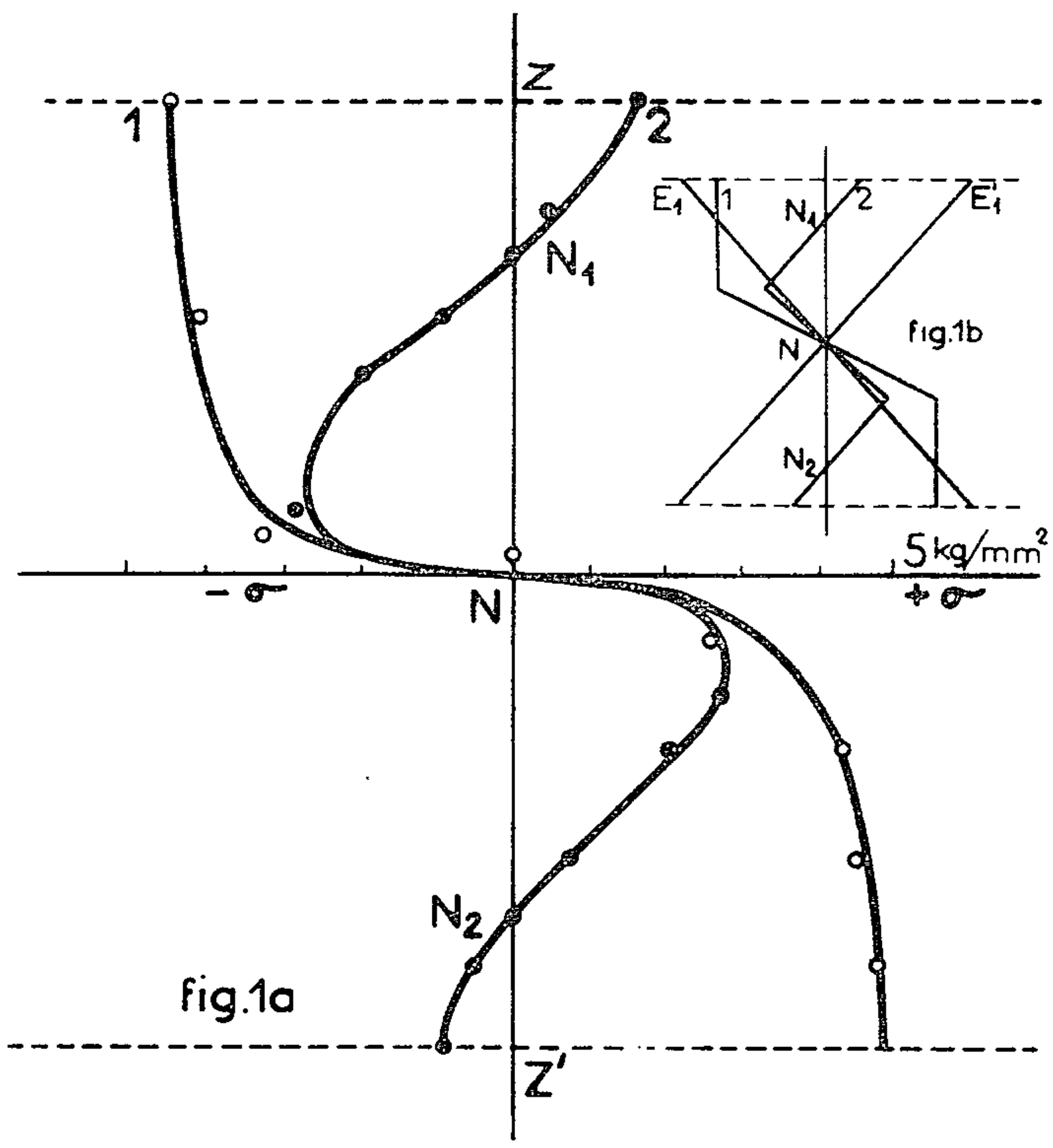
PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur l'effet Bauschinger dans certains cristaux ioniques déformés par flexion.* Note (*) de MM. **Claude Dupuy**, **Henri Saucier** et **Bernard Schaeffer**, présentée par M. Jean Wyart.

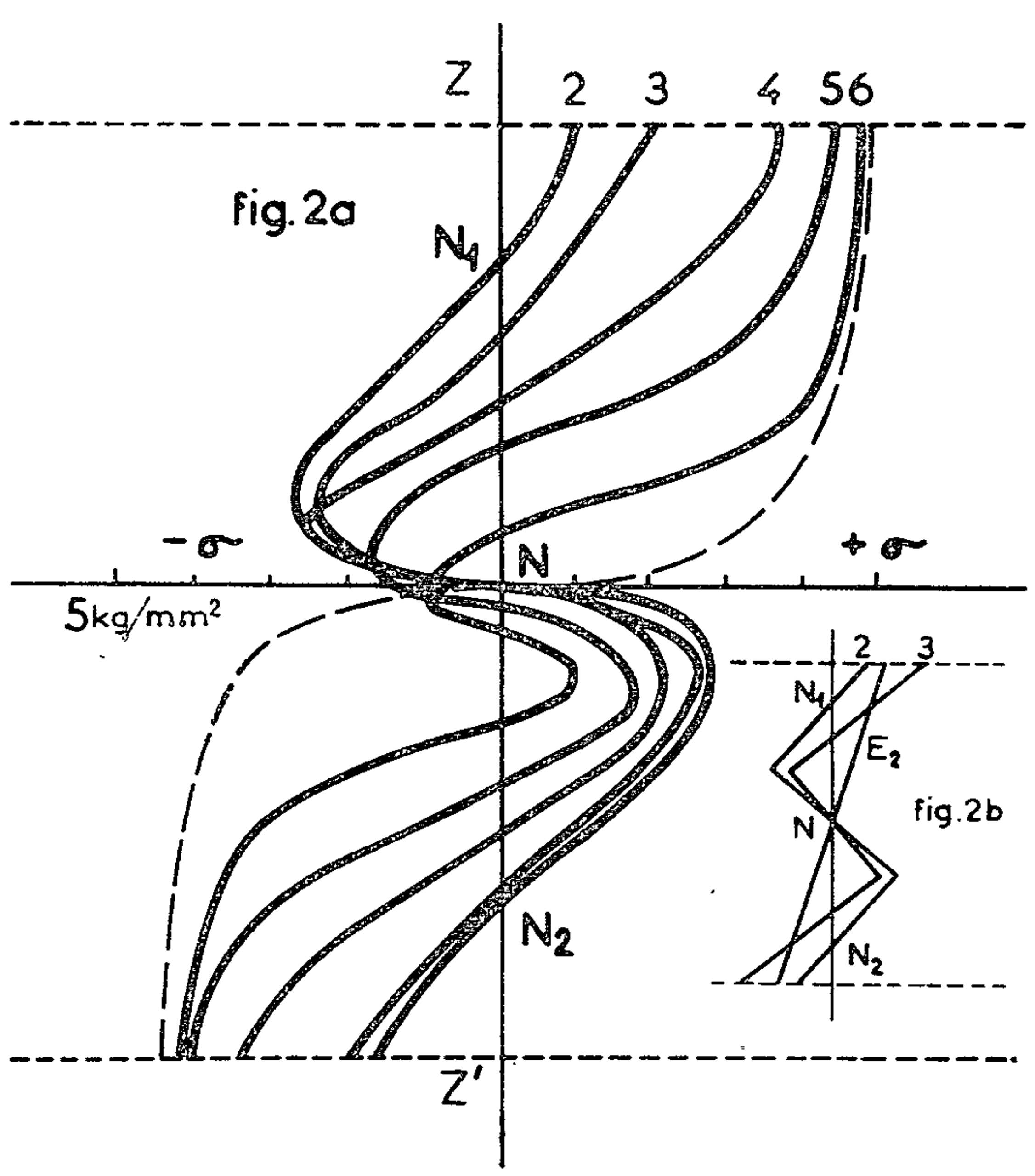
1. *Variation de la déformation de Bauschinger en fonction de la déformation initiale.* — Les éprouvettes sont des prismes de fluorure de lithium ou de chlorure de sodium obtenus par clivage { 100 }; largeur, 5 mm; épaisseur 1,5 à 2,0 mm. Elles subissent par flexion en trois points (distance des appuis : 18 mm) une première déformation permanente ε_1 (vitesse de déformation : 10^{-5} par seconde) correspondant à une contrainte σ_1 sur la fibre externe. Après retournement et une nouvelle flexion, soit ε_B la déformation de Bauschinger ([1]). En représentant ε_B avec σ_1 en abscisse, la dispersion est telle qu'on ne peut tracer de courbe. Si l'on porte en abscisse ε_1 les points s'alignent suivant une droite ayant approximativement pour équation (ε_1 ne dépassant pas 3 %)

$$\varepsilon_B = 0{,}3\,\varepsilon_1.$$

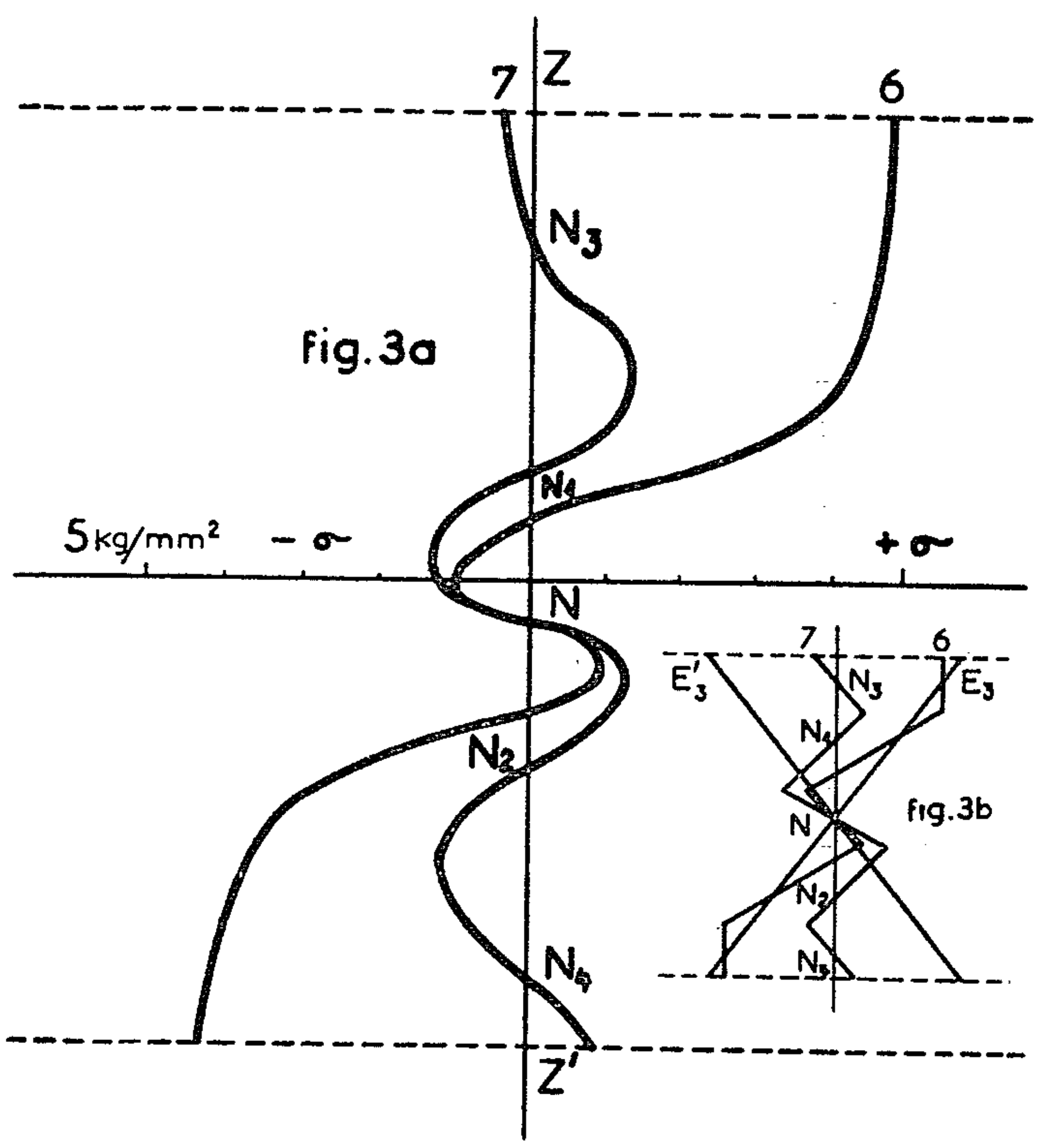
2. *Observations en photoélasticité.* — Nous avons mesuré, en compression, pour LiF, la différence des coefficients photoélastiques $(p_{11} - p_{12}) = 0{,}09$, valeur à rapprocher de celle donnée par K. S. Iyengar ([2]), soit 0,11. Étant donné que les contraintes maximales pour LiF ne dépassent pas 1 kg/mm², la biréfringence maximale est faible : environ 2.10^{-5}. Pour avoir des retards plus grands, nous avons relevé la limite élastique du cristal par irradiation ([3]) aux rayons γ (irradiation d'environ 10^6 rad). La déformation maximale à la rupture s'abaisse alors à 0,5 %. La direction d'observation étant [100], les retards optiques ont été mesurés en chaque point par la méthode de Sénarmont, en supposant qu'une des directions principales des contraintes restait parallèle à l'allongement de l'éprouvette, c'est-à-dire [010]. Dans ce cas cette direction coïncide avec celle d'une des vibrations lumineuses. La répartition des contraintes suivant [001] est représentée sur la figure 1, courbe 1. Dans l'éprouvette initiale fléchie plastiquement une fibre neutre centrale N apparaît, qui, après suppression de l'effort, donne naissance ([4]) à deux fibres neutres supplémentaires N_1 et N_2 (courbe 2). Après retournement, sous effort croissant, N_1 et N_2 se rapprochent de N (*fig.* 2 *a*, courbes 2 à 6). Si l'on augmente l'effort, la déformation devient plastique dans une zone qui se rapproche de N. Finalement les fibres neutres N_1 et N_2 disparaissent (courbe en trait interrompu). Mais si l'effort n'a pas été trop grand (N_1 et N_2 n'ayant pas disparu), après sa suppression, il existe cinq fibres neutres (*fig.* 3). Une nouvelle déformation plastique après retournement amène chaque fois l'apparition de deux fibres neutres supplémentaires. C'est ce qu'on observe sur la figure 4 où l'on voit neuf lignes neutres.

Cette multiplication des lignes neutres peut s'interpréter ainsi : supposons d'abord que la déformation soit purement élastique, la répartition des





contraintes à travers la section sera linéaire (*fig.* 1 *b*, ligne E_1). Si l'on supprime l'effort, les contraintes deviennent nulles en tout point, lorsqu'on est revenu à l'équilibre. D'après le principe de superposition de Boltzmann, ceci revient à superposer au premier système de contraintes E_1 un système de contraintes identiques mais de signe contraire E'_1.



Supposons maintenant que la déformation soit élasticoplastique, le moment des forces appliquées par rapport à l'axe de flexion étant le même que dans le cas précédent, la répartition des contraintes sera différente (ligne 1). Lorsque après avoir supprimé la contrainte, l'éprouvette est revenue

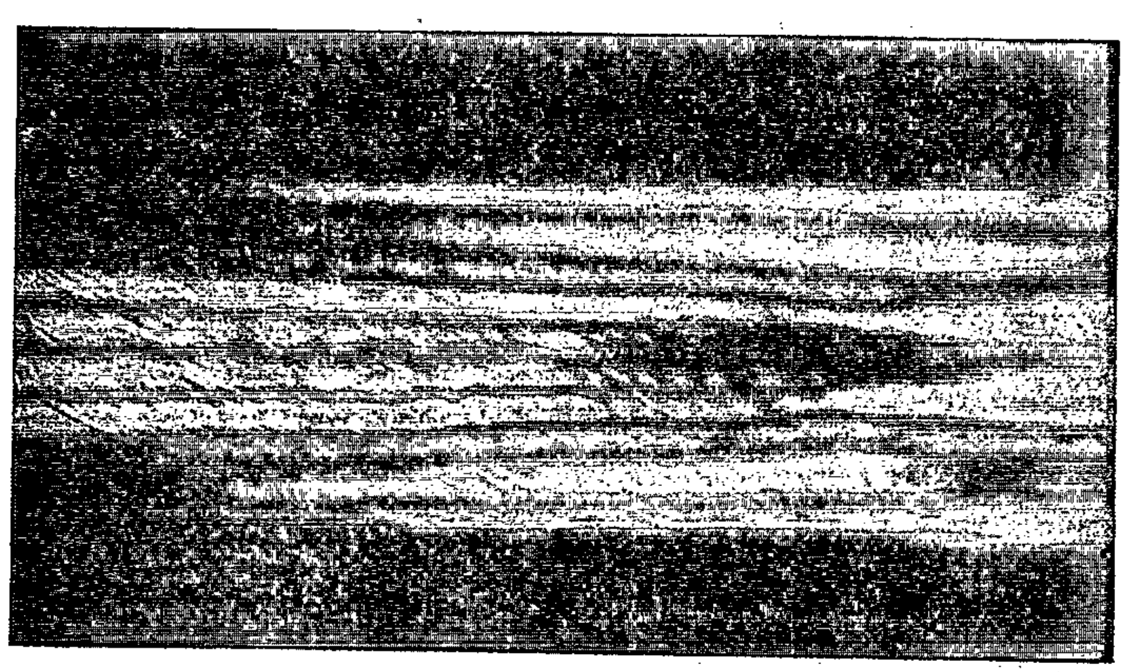


Fig. 4.

à l'équilibre, on peut considérer qu'à la distribution 1 s'est superposée une distribution E'_1. Les contraintes résiduelles en chaque point résulteront de l'addition algébrique des valeurs correspondant à ces deux distributions. Dans la répartition obtenue, 2, on retrouve les fibres neutres N_1 et N_2.

Après retournement de l'éprouvette, l'effort appliqué correspondrait à une distribution purement élastique E_2 (*fig.* 2 *b*). On voit par addition de E_2 et de 2 que la limite élastique sera atteinte pour une valeur plus faible de l'effort que lors de la déformation initiale (courbe 3) : c'est l'effet Bauschinger. En même temps les points N_1 et N_2 se rapprochent de N. Pour un effort supérieur à celui correspondant à la limite élastique sur la fibre externe, on obtient la courbe 6 de la figure 3 *b*. Lorsqu'on supprime l'effort, le moment résultant doit être nul, ce qu'on représente en superposant à 6 la distribution élastique E'_3. Deux lignes neutres supplémentaires N_3 et N_4 apparaissent.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) H. G. VAN BUEREN, *Imperfections in crystals*, 1 volume, Amsterdam, 1960.

(2) K. S. IYENGAR, *Nature*, 176, 1955, p. 1120.

(3) J. S. NADEAU et W. G. JOHNSTON, *J. Appl. Phys.*, 32, n° 12, 1961, p. 2563-2565.

(4) J. F. NYE, R. D. SPENCE et M. T. SPRACKLING, *Phil. Mag.*, 8e série, 2, 1957, p. 772-776.

(*Laboratoire de Minéralogie et Pétrographie Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Détermination de la structure cristalline de la paratoluidine.* Note (*) de M. **Antoine Bertinotti**, présentée par M. Jean Wyart.

Une étude ancienne effectuée sur la paratoluidine [(1), (2)] avait conduit à attribuer à la distance C—NH_2 la valeur de 1,18 Å avec une inclinaison prononcée des liaisons CH_3 et NH_2 sur le plan du cycle benzénique. Ces aspects inhabituels de la structure moléculaire ont justifié un nouvel examen cristallographique de ce corps.

La résolution complète de la structure a été d'abord entreprise en effectuant la localisation des atomes de carbone et d'azote dans la maille par l'analyse des fonctions de Patterson et par l'établissement de densités électroniques calculées à deux dimensions, puis conduite à terme par le raffinement à trois dimensions de l'ensemble des paramètres sur des intensités recueillies au compteur Geiger-Müller.

Données cristallographiques générales. — La paratoluidine dont le point de fusion est situé à 45° est un corps qui, à l'air libre et à la température ordinaire, se sublime très rapidement. Les cristaux préparés à partir de solutions alcooliques ont été conservés pendant tous les enregistrements sous un enduit protecteur constitué par un polymère du type alcool polyvinylique et maintenus dans des capillaires de verre de Lindemann. Le système cristallin est orthorhombique [(1), (2)]. La longueur du paramètre a a été déterminée sur des diagrammes de cristal tournant étalonnés avec un spectre de fil de cuivre, les paramètres b et c à l'aide d'un diffractomètre muni d'un compteur Geiger-Müller; les valeurs obtenues sont $a = 9{,}02$ Å, $b = 6{,}00$ Å et $c = 23{,}31$ Å, en bon accord avec celles données par J. Wyart [(1), (2)]. La maille contient 8 mol. Les conditions de non-extinction [(1), (2)] sont :

0KL, $K + L = 2n$;

H0L, $H = 2n$;

HK0, sans conditions;

HKL, sans conditions. Ces conditions conduisent à deux groupes spatiaux possibles : $Pnam$ et $Pna2_1$, le groupe centré toutefois est à écarter, les cristaux étant piézoélectriques. L'unité asymétrique comporte deux cycles distincts.

Détermination de la structure. — La résolution a d'abord été effectuée sur une projection suivant $b = 6{,}00$ Å, de symétrie $p1g$; les intensités de la strate équatoriale correspondante (010) ont été mesurées au microdensitomètre sur diagrammes de Weissenberg intégrés. Il ressort de la dernière densité électronique obtenue sur (010) que les deux cycles constituant l'unité asymétrique sont sensiblement parallèles, la position des groupements méthyle et amine s'inversant toutefois lorsqu'on passe d'un cycle à l'autre (*fig.* 1).

La projection de la densité électronique sur (100) a été faite à partir d'intensités mesurées à l'aide d'un diffractomètre à compteur. L'affinement

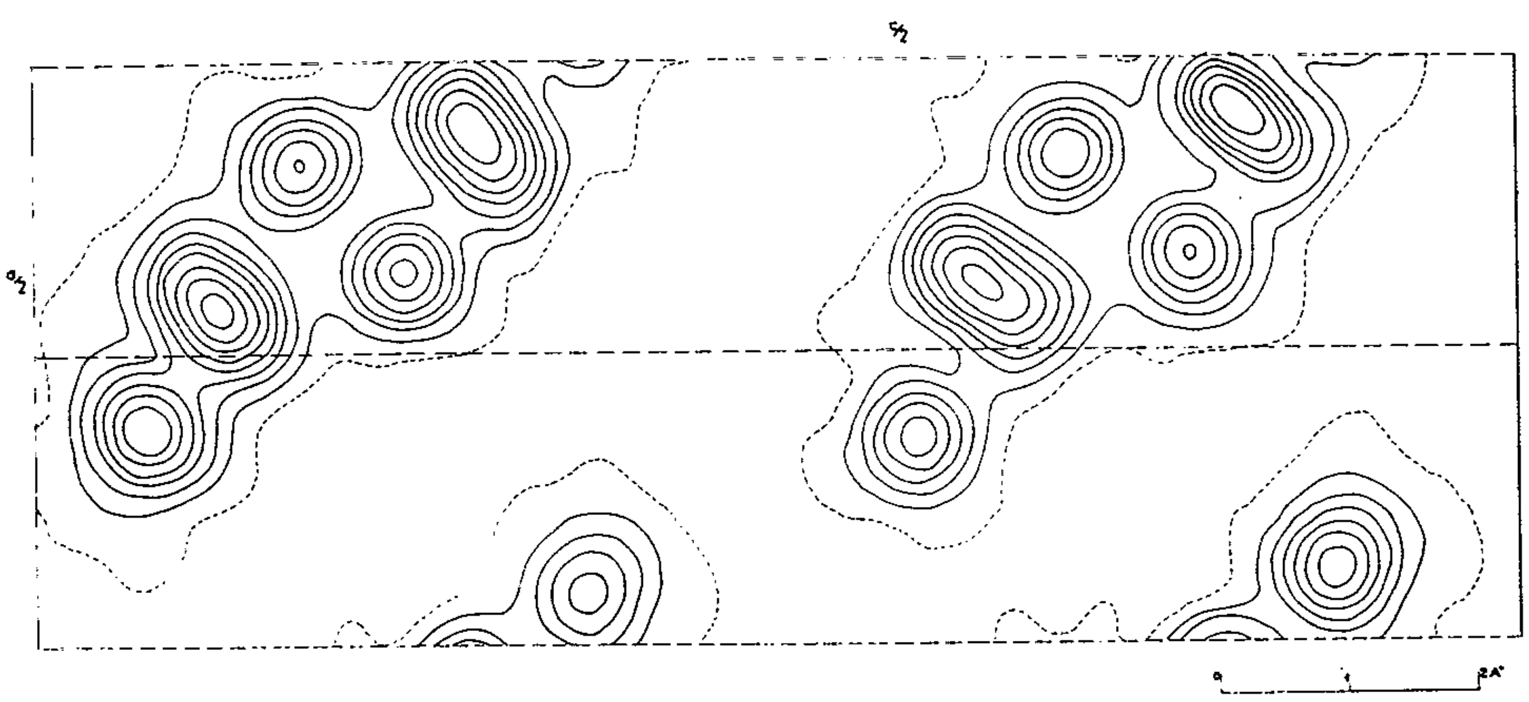


Fig. 1. — Projection de la densité électronique le long de l'axe *b*.

de la structure, effectué par le calcul de trois densités électroniques successives sur (010) et deux sur (100) a été poursuivi par un traitement de moindres carrés de l'ensemble des paramètres de position et d'agitation isotrope que comporte la structure (*fig.* 2 et 3). L'information traitée

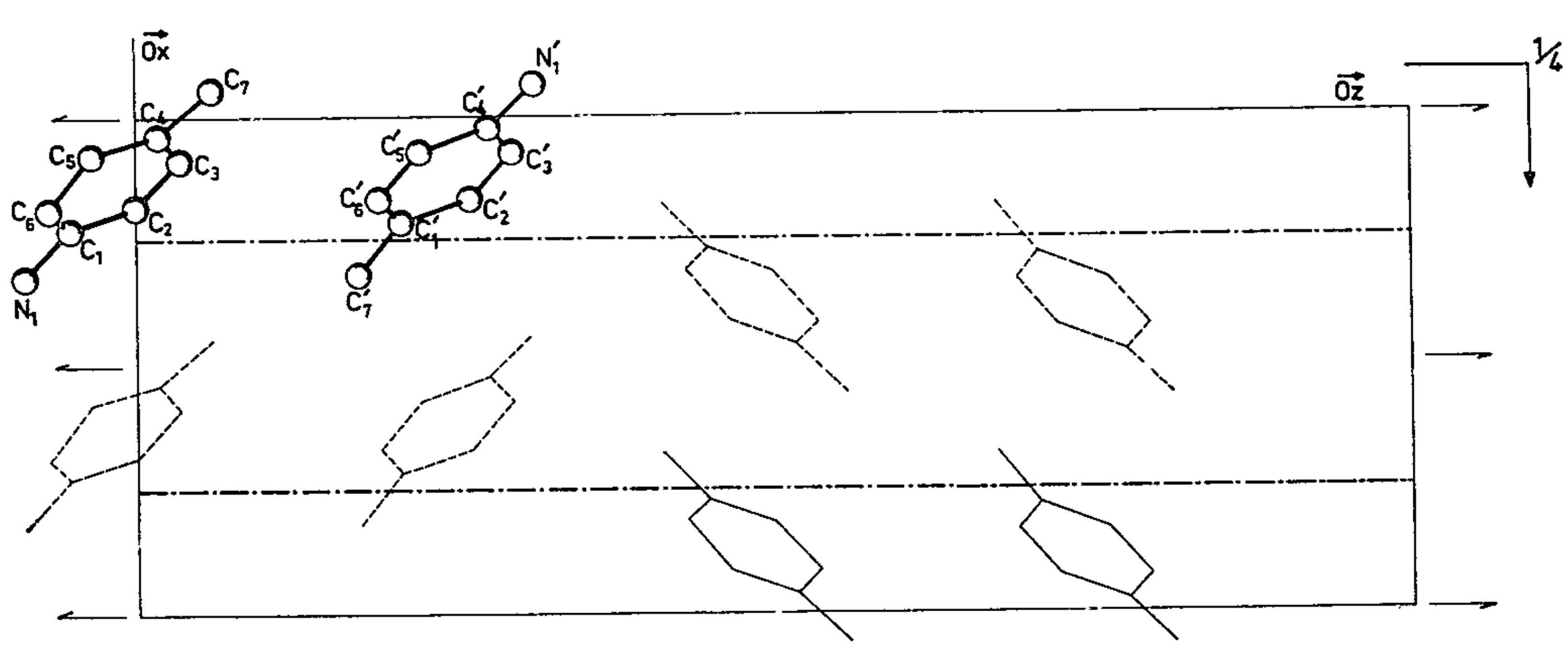


Fig. 2. — Structure vue selon l'axe *b*.

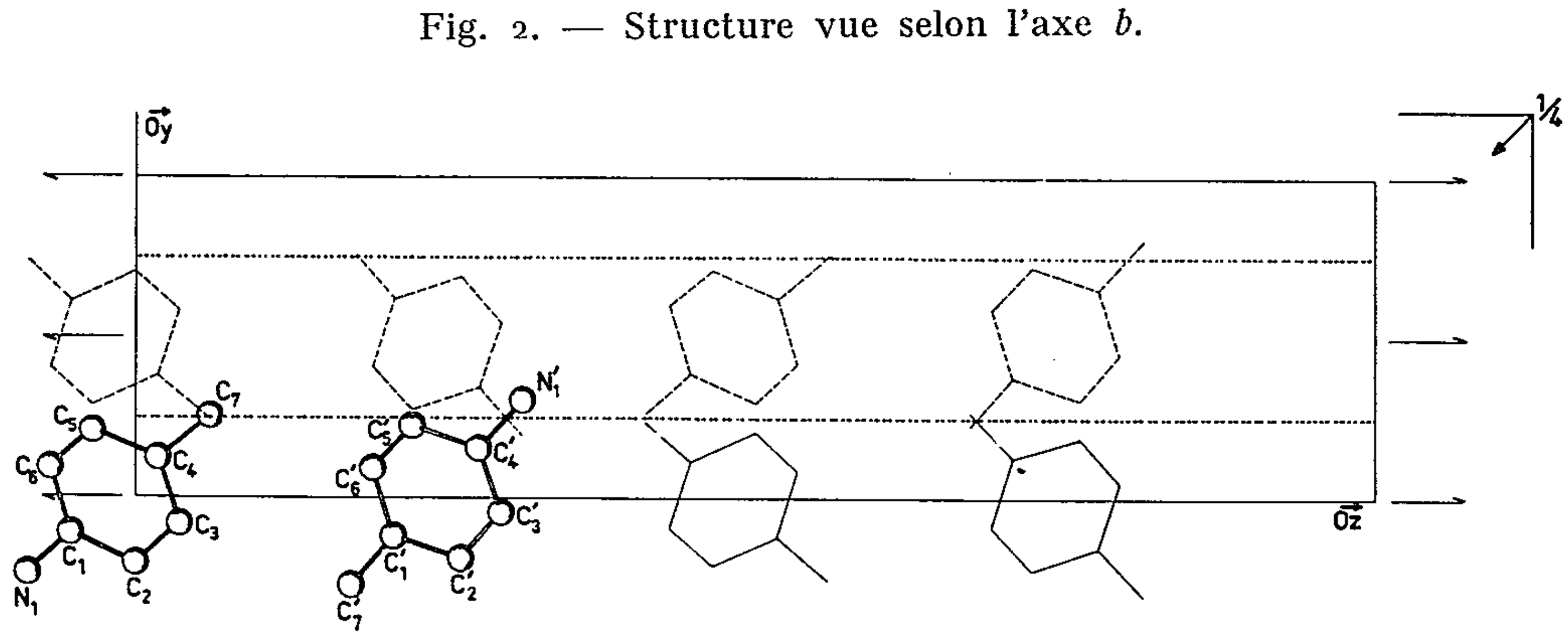


Fig. 3. — Structure vue selon de l'axe *a*.

correspondait aux réflexions mesurées sur les strates (0 KL) (1 KL) (2 KL) et (3 KL) enregistrées au compteur Geiger-Müller et (H0L) enregistrées à la chambre de Weissenberg et mesurées au microdensitomètre.

Quatre itérations, le dernier cycle avec un facteur d'agitation thermique pour chaque atome, ont permis d'atteindre un facteur $R = 0{,}124$ sur 520 réflexions. Il n'a été tenu aucun compte jusqu'à présent des contributions dues aux atomes d'hydrogène. Les coordonnées correspondant à ce stade de la résolution sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Atome.	X.	Y.	Z.
C_1	−0,223	−0,114	−0,052
C_2	−0,182	−0,206	0
C_3	−0,087	−0,084	0,035
C_4	−0,038	0,124	0,018
C_5	−0,086	0,210	−0,035
C_6	−0,188	0,098	−0,069
N_7	−0,322	−0,237	−0,088
C_8	0,055	0,256	0,060
C'_1	−0,215	−0,121	0,208
C'_2	−0,169	−0,190	0,263
C'_3	−0,074	−0,048	0,295
C'_4	−0,024	0,154	0,277
C'_5	−0,074	0,224	0,223
C'_6	−0,169	0,094	0,191
C'_7	−0,321	−0,273	0,175
N'_8	0,062	0,306	0,313

Les distances intramoléculaires sont reportées dans le tableau II.

TABLEAU II.

$C_1 - C_2$	1,39	$C'_1 - C'_2$	1,40
$C_2 - C_3$	1,39	$C'_2 - C'_3$	1,42
$C_3 - C_4$	1,38	$C'_3 - C'_4$	1,36
$C_4 - C_5$	1,40	$C'_4 - C'_5$	1,39
$C_5 - C_6$	1,38	$C'_5 - C'_6$	1,38
$C_6 - C_1$	1,37	$C'_6 - C'_1$	1,42
$C_4 - C_8$	1,53	$C_7 - C_1$	1,53
$N_7 - C_1$	1,43 (*)	$N_8 - C_4$	1,43 (*)

(*) Valeur moyenne.

Une discussion détaillée de la structure cristalline et moléculaire sera donnée ultérieurement. En ce qui concerne la structure cristalline, l'empilement des molécules est satisfaisant; d'autre part toutes les distances intermoléculaires correspondent à des interactions normales du type Van der Waals.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) J. WYART, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1862.

(2) J. WYART, *Bull. Soc. Min.*, 58, 1935, p. 281.

(*Service de Physique du Solide et de Résonance magnétique, Centre d'Études Nucléaires, Saclay.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Semi-conductibilité du DNA (acide désoxyribonucléique) et des bases puriques et pyrimidiques du DNA et du RNA (acide ribonucléique).* Note (*) de MM. **Guy Mesnard** et **Dane Vasilescu**, transmise par M. Georges Déjardin.

En raison de l'intérêt biologique des acides nucléiques et en relation avec certaines idées concernant les transferts électroniques dans les produits biologiques (1), il est important de déterminer la conductibilité électrique des bases du DNA et du DNA lui-même. Si le DNA a fait l'objet de plusieurs travaux (2), il n'existe sur la conductibilité des bases que des indications très sommaires de Eley et Leslie (3). Nous avons présenté antérieurement (4) des résultats obtenus avec certains échantillons de guanine, mais la conductibilité qui a été trouvée n'est pas celle du produit parfaitement purifié. Nous donnons ici les résultats d'une étude approfondie et systématique du DNA et de l'ensemble des bases du DNA et du RNA dans leur qualité la plus pure (5).

Ces corps ont été étudiés sous forme de pastilles obtenues par compression de la poudre pour les bases et des fibres pour le DNA; les résultats ne dépendent pas sensiblement de la valeur de la pression, qui était de l'ordre de 100 kg/cm^2. La conductibilité, très faible, est déterminée à l'aide d'une méthode électrométrique, l'échantillon étant placé dans une cellule de mesure à température réglable (de l'ambiante à 120°C), avec un isolement au quartz conduisant à une résistance de fuite de l'ordre de $10^{16}\,\Omega$. L'échantillon était dans l'air sec ou sous un vide réglable jusqu'à 10^{-5} mm de mercure; le comportement électrique est toujours sensiblement le même pour les bases, un vide poussé provoquant toutefois une sublimation rapide. Un cycle de température préalable stabilisait les échantillons en éliminant l'humidité; pour le DNA on a évité de provoquer une dénaturation thermique [la valeur de ε (P) restait inférieure à 7 000].

En ce qui concerne les cinq bases, trois bases pyrimidiques, la cytosine C, la thymine T et l'uracile U, et deux bases puriques, la guanine G et l'adénine A, les résultats sont assez reproductibles. La conduction ne présente pas d'anomalies : il n'y a pas d'effet important de charge d'espace; l'influence de l'épaisseur (qui était de l'ordre du millimètre) est normale; la loi d'Ohm est sensiblement vérifiée et l'on n'obtient pas d'effet d'électrode appréciable, dans la mesure où il n'y a pas d'attaque chimique (pas d'influence importante de la nature des électrodes et de la pression au contact, pas de polarisation nette des électrodes). La formule classique de la conductivité $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/2kT)$ est bien vérifiée, la conductibilité étant très vraisemblablement électronique (électrons ou trous). Le tableau suivant donne, pour les cinq bases, les valeurs moyennes

obtenues pour E et $\log \sigma_0$; en outre on a noté la valeur ρ de la résistivité à 120°C.

Base.	E(eV).	$\log_{10}\sigma_0$ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$).	ρ(Ω.cm).	n.	Δm.
C..............	2,4	0,85	$3,5.10^{14}$	10	1,39
G..............	1,96	$\bar{3}$,5	9 »	14	1,36
U..............	2,72	1,5	$8,5.10^{15}$	10	1,56
A..............	2,6	0,5	$1,2.10^{16}$	12	1,35
T..............	2,4	$\bar{1}$,4	1,7 »	12 ou 10 (*)	1,47

(*) Suivant qu'on tient compte ou non de l'hyperconjugaison.

Le tableau fournit d'autres indications en vue de l'interprétation des résultats. On peut d'abord essayer de relier par la théorie d'Eley et coll. ([6]) la valeur de E au nombre n d'électrons π de la molécule; la confrontation est assez conforme à la théorie et l'origine électronique de la conduction s'en trouve précisée. Dans le même esprit, on peut rechercher une relation entre la valeur de E et l'énergie nécessaire pour exciter un électron dans la molécule du niveau occupé le plus élevé jusqu'au niveau libre le plus bas. La théorie des orbitales moléculaires dans l'approximation simple de Pauling et Wheland donne des renseignements suffisants pour cette comparaison ([7]); on a noté sur le tableau la variation Δm de la quantité classique $m = (\alpha - E)/\beta$ telle qu'elle a été calculée par B. et A. Pullman. La corrélation existe, mais elle est grossière; remarquons aussi une certaine corrélation entre les variations de E et $\log \sigma_0$ d'une base à l'autre.

Il reste à préciser le mécanisme du passage des électrons d'une molécule à l'autre. L'examen des valeurs de ρ est significatif à cet égard : les bases peuvent être classées en deux catégories, C et G relativement conductrices et U, A et T plus isolantes. Or C et G sont précisément reliées entre elles dans le DNA; il en est de même de A et T ou U dans le DNA et le RNA; dans le premier cas le couplage est réalisé par trois liaisons hydrogène; il y en a deux dans le second. On peut supposer que dans les cristaux des bases il y a également liaison entre les molécules par ponts hydrogène plus nombreux pour C et G que pour U, A et T; le résultat est connu pour l'uracile, dont l'étude structurale a été faite ([8]). Il est logique de penser que le transfert des électrons d'une molécule à l'autre se fait par les liaisons hydrogène et la théorie complète doit en tenir compte.

En ce qui concerne le DNA lui-même nous avons opéré sur le sel de sodium. Eley et Spivey ont obtenu pour un produit sec certainement dénaturé $E = 2,42 \pm 0,05$ eV; Duchesne et ses collaborateurs, pour un produit moins sec, dont le degré de dénaturation n'était pas précisé, $E = 1,8$ eV. Nous avons étudié systématiquement l'influence de l'humidité en éliminant progressivement l'eau tout en évitant la dénaturation; nous avons confirmé que l'élimination de l'eau se caractérise d'abord

par une certaine augmentation de E, mais dans les derniers stades (eau liée) la conductivité continue à s'abaisser tandis que la valeur de E reste de l'ordre de 2 à 2,2 eV. La conductibilité reste toujours relativement élevée; elle ne semble pas pouvoir s'expliquer de façon satisfaisante par de simples transferts électroniques entre bases couplées de la stéréostructure de Watson et Crick; l'entourage de la molécule, les ions présents et les inclusions diverses jouent certainement un rôle important.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) A. SZENT-GYÖRGYI, *Science*, 93, 1941, p. 609.

(2) J. DUCHESNE, J. DEPIREUX, A. BERTINCHAMPS, N. CORNET et J. M. VAN DER KAA, *Nature*, 188, 1960, p. 405; D. D. ELEY et D. I. SPIVEY, *Trans. Farad. Soc.*, 58, 1962, p. 411; R. S. SNART, *Ibid.*, 59, 1963, p. 754; C. Y. LIANG et E. G. SCALCO, *Nature*, 198, 1963, p. 86; M. HANSS, Communication privée.

(3) D. D. ELEY et R. B. LESLIE, *Nature*, 197, 1963, p. 898.

(4) G. MESNARD et D. VASILESCU, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1081.

(5) Échantillons fournis par M. Pouyet, du Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg.

(6) D. D. ELEY et G. D. PARFITT, *Trans. Farad. Soc.*, 51, 1955, p. 1529.

(7) B. et A. PULLMAN, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 44, 1958, p. 1197; J. I. FERNANDEZ-ALONSO et R. DOMINGO SEBASTIAN, *An. r. Soc. esp. Fis. Quim.*, série B, 56, 1960, p. 687 et 759.

(8) G. S. PARRY, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 313.

(*Laboratoire d'Électronique de l'Université de Lyon*
18, *quai Claude-Bernard, Lyon*, 7e.)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Quelques cas rares d'hyperfragments non mésiques*. Note (*) de MM. **Germain Baumann**, **Henri Braun** et **Pierre Cüer**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons pu mettre en évidence par la méthode ionographique un certain nombre d'hyperfragments rares et non rencontrés dans la littérature (tels ${}^{9}_{\Lambda}B$, ${}^{10}_{\Lambda}C$, ${}^{17}_{\Lambda}O$, ${}^{18}_{\Lambda}O$, ${}^{20}_{\Lambda}F$).

Dans le but général d'étudier les propriétés des réactions nucléaires à très haute énergie, et plus particulièrement dans celui de l'étude comparative de la fragmentation et de l'hyperfragmentation, nous avons exposé plusieurs empilements de plaques ionographiques séparément à différents faisceaux de particules élémentaires de grande énergie.

Durant le dépouillement des pellicules ionographiques provenant de ces différents empilements exposés respectivement à des faisceaux de protons de 25 GeV, de mésons π^- de 17,2 GeV/c et de mésons K^- de 1,5 GeV/c au protonsynchrotron du C. E. R. N. à Genève (1), nous avons observé plusieurs centaines d'hyperfragments [(2), (3), (4)].

Parmi ces événements, 127 hyperfragments sont à décomposition mésique, quelques-uns ont été rencontrés pour la première fois et ont pu être analysés et interprétés (5).

Parmi 400 hyperfragments à décomposition non mésique, environ, provenant des différentes sources indiquées, que nous avons pu analyser avec certitude, un certain nombre sont des événements très rares, jusqu'à présent peu ou pas du tout connus.

Nous indiquons ces hyperfragments rares dans le tableau suivant, ainsi que leur mode de décomposition et leur énergie de liaison B_Λ. La détermination de cette énergie de liaison, bien que faite avec une marge d'erreur très élevée pour les hyperfragments non mésiques, est cependant importante pour identifier l'hyperfragment à partir de ses particules de désintégrations.

Pour chacun des hyperfragments mis en évidence, l'interprétation a été faite par un double système d'analyse :

1. *Mesure d'ionisation de la trace de l'hyperfragment et de chacune des branches émises lors de la désintégration de ce dernier.* — Ces mesures d'ionisations ont été faites :

— par mesure des largeurs des traces (6);

— par mesure de la distribution et du nombre de lacunes des traces (7).

2. *Analyse dynamique effectuée à la machine à calculer électronique,* C. A. B. 500, *en tenant compte des résultats obtenus par mesure d'ionisation.* — Ces calculs dynamiques ont été effectués en admettant l'existence d'un seul neutron émis pendant la désintégration de l'hyperfragment, et que

l'énergie de ce neutron soit inférieure à 120 MeV. Cette limite est introduite en admettant que la décomposition non mésique de l'hyperfragment se fait par stimulation du Λ_0 par un des nucléons voisins du noyau. Cette hypothèse risque d'introduire une erreur supplémentaire sur B_Λ, du fait que certains événements peuvent se faire en réalité avec émission de deux ou plusieurs neutrons. L'augmentation de la statistique de ces événements nous permettra ultérieurement de préciser ce point par une étude nucléaire détaillée.

Hyperfragments.	Nombre.	B_Λ (MeV).
${}^{7}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + n$	2	$8,5 \pm 4,9$; $7,2 \pm 4,3$
${}^{7}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + n$	1	$4,4 \pm 3,3$
${}^{11}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + n$	2	$8,5 \pm 2,9$
${}^{11}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + n$	3	$9,2 \pm 1,8$
${}^{9}_{\Lambda}\mathrm{B} \to {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + n$	1	$8,4 \pm 4,4$
${}^{9}_{\Lambda}\mathrm{B} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + n$	2	$7,8 \pm 2,5$
${}^{10}_{\Lambda}\mathrm{B} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + n$	3	$9,6 \pm 1,4$
${}^{10}_{\Lambda}\mathrm{B} \to {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + n$	2	$9,6 \pm 1,4$
${}^{10}_{\Lambda}\mathrm{C} \to {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + n$	1	$7,5 \pm 4,2$
${}^{15}_{\Lambda}\mathrm{C} \to {}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + n$	1	$12,5 \pm 3,5$
${}^{15}_{\Lambda}\mathrm{C} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + n$	1	$10,1 \pm 4,6$
${}^{14}_{\Lambda}\mathrm{N} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + n$	1	$13,4 \pm 3,5$
${}^{14}_{\Lambda}\mathrm{N} \to {}^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + n$	1	$11,1 \pm 4,2$
${}^{14}_{\Lambda}\mathrm{N} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + n$	1	$14,6 \pm 4,5$
${}^{15}_{\Lambda}\mathrm{N} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + n$	1	$10,6 \pm 5,1$
${}^{17}_{\Lambda}\mathrm{O} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + n$	1	$13,8 \pm 4,5$
${}^{18}_{\Lambda}\mathrm{O} \to {}^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + n$	1	$12,1 \pm 4,0$
${}^{20}_{\Lambda}\mathrm{F} \to {}^{8}_{3}\mathrm{Li} + {}^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + n$	1	$15,5 \pm 4,5$

Les valeurs obtenues pour B_Λ à partir des hyperfragments à décomposition non mésique ne doivent être considérés que comme une première approximation. Pour avoir une valeur sûre et précise, il faudra attendre la mise en évidence de modes mésiques de ces hyperfragments.

Cette double méthode d'analyse nous a permis de lever les indéterminations obtenues dans les calculs dynamiques et dues à la présence de la particule neutre parmi les produits de désintégration de l'hyperfragment.

Remarquons que l'existence des hyperfragments

$$ {}^{11}_{\Lambda}\mathrm{Be},\quad {}^{10}_{\Lambda}\mathrm{B},\quad {}^{15}_{\Lambda}\mathrm{C},\quad {}^{14}_{\Lambda}\mathrm{N} \quad \text{et} \quad {}^{15}_{\Lambda}\mathrm{N} $$

que nous avons mesurés et interprétés en 1962 ([5]), a été confirmée par M. E. Arustamova et coll., qui ont pu mettre en évidence des modes non mésiques de ces événements rares ([8]).

Il faut de même signaler la mise en évidence par différents auteurs de quelques cas rares d'hyperfragments

$$^{7}_{\Lambda}\mathrm{Be},\quad ^{11}_{\Lambda}\mathrm{Be},\quad ^{10}_{\Lambda}\mathrm{B}\quad \text{et}\quad ^{14}_{\Lambda}\mathrm{N}$$

à décomposition mésique et confirmant de façon sûre l'existence de ces événements [(5), (9), (10), (11) (12)].

Des résultats préliminaires obtenus dans le dépouillement en cours d'un empilement exposé au C. E. R. N. (1) à un faisceau de mésons K^- de 3 GeV/c, nous montrent l'existence d'un nombre non négligeable d'hyperfragments de charge moyenne dont les calculs dynamiques et les mesures d'ionisation semblent possibles. Nous espérons ainsi déterminer encore un certain nombre d'hyperfragments rares pour en augmenter la statistique et déterminer avec plus de précision leur énergie de liaison.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) Avec la collaboration des Docteurs Combe, Lock et Toner, du Groupe des Émulsions du C. E. R. N.

(2) G. Baumann, H. Braun et P. Cüer, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 103.

(3) G. Baumann, H. Braun et P. Cüer, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3839.

(4) G. Baumann, H. Braun et P. Cüer, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1735.

(5) G. Baumann, *Thèse*, Strasbourg, 1963.

(6) G. Baumann et H. Braun, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(7) P. Poubeau, H. Braun et G. Baumann, *J. Phys. Rad.*, série B, 24, n° 3, 1963, p. 2417.

(8) M. E. Arustamova et coll., *J. E. T. P.*, 17, 1963, p. 586; U. A. Tumayan et coll., *Ibid.*, 14, 1962, p. 716.

(9) S. I. St-Lorant et S. Lokanathan, *Phys. Letters*, 1, 1962, p. 223.

(10) R. G. Ammar, M. Holland, J. H. Roberts et E. N. Shiply, N. C. 27, 1963, p. 769.

(11) G. Baumann, H. Braun et P. Cüer, *Phys. Letters*, 5, 1963, p. 85.

(12) G. Baumann, H. Braun et P. Cüer, *Conférence internationale sur les hyperfragments*, Saint-Cergue, C. E. R. N., mars 1963.

PHYSICOCHIMIE DES SURFACES. — *Application du microanalyseur à sonde électronique à l'étude de la composition superficielle des verres.* Note (*) de MM. **Maurice Navez** et **Claude Sella**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

La technique de microanalyse par émission X présente un grand intérêt dans l'étude de la composition des couches superficielles de verres ayant subi différents traitements de surface (polissage, vieillissement, corrosion, traitements chimiques, etc.). On peut montrer, par exemple, qu'au cours d'une opération de polissage la couche superficielle de 1 μ intégrée par la mesure est presque totalement désalcalinisée alors que l'augmentation relative du taux de silice atteint près de 20 %.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré qu'il existe une différence importante entre la structure fine du verre en masse et la structure superficielle du verre poli. La structure interne observée sur des surfaces de fracture se caractérise par l'existence de domaines submicrohétérogènes à l'échelle de 100 Å alors que les surfaces polies sont couvertes d'une couche sans structure apparente. L'origine de cette différence structurale est sans nul doute à relier aux modifications physicochimiques encore mal connues qui interviennent au cours du processus de polissage. Les théories les plus récentes relatives au polissage ([2]) impliquent un processus mixte mécanicochimique d'abrasion et de fluage d'une couche superficielle fortement hydrolysée et désalcalinisée au contact de la suspension polissante.

Pour vérifier ces théories et avoir une idée de la composition de cette couche superficielle par rapport à celle du verre en masse, un travail antérieur ([3]) avait montré qu'en utilisant comme méthode d'analyse la fluorescence des rayons X, on pouvait mettre en évidence un enrichissement superficiel relatif en silicium de l'ordre de 4 % dans le cas de surfaces fraîchement polies. La technique de mesure consistait à comparer l'intensité de la radiation Si K_α émise par une surface polie et par la surface du même échantillon après abrasion de la couche superficielle au moyen d'une meule diamantée. L'état microgéométrique de ces deux surfaces est assez différent, ce qui entraîne une dispersion et une incertitude de mesures de l'ordre de 1 %. La surface étudiée (environ 8 cm^2) est irradiée sous une incidence de 45° par le rayonnement primaire issu d'un tube au tungstène fonctionnant sous 45 kV.

Le rayonnement excitateur est peu absorbé par rapport au rayonnement de fluorescence (Si K_α, $\lambda = 7,12$ Å), observé sous un angle de 45° et dont l'absorption, exponentielle dans les couches superficielles, conditionne l'épaisseur intégrée par la mesure. Dans le cas d'un verre « à glace » de

composition : SiO_2, 72 %; Na_2O, 13 %; CaO, 11 %; MgO, 3 %; le coefficient d'absorption massique est de 920 et le calcul montre que 95 % de l'intensité analysée provient d'une couche de 10 μ d'épaisseur sans pouvoir d'ailleurs préjuger du gradient de concentration dans cette couche.

Pour avoir une idée plus précise de la composition des couches les plus superficielles et des variations en profondeur, il était intéressant de s'adresser aux possibilités de la microsonde électronique. Un travail publié par J. P. Carron [1] sur l'analyse des microinclusions vitreuses des quartz rhyolithiques nous a incité à utiliser, dans le cadre du programme d'études réservé au C. N. R. S., la sonde électronique du B. R. G. M. et à faire appel, en particulier, à l'expérience acquise par M. Capitant dans ces problèmes d'analyse des verres.

La technique adoptée consiste à comparer une surface fraîchement polie et une surface de fracture du même verre. Le dosage du silicium par sa raie K_α est fait en utilisant une tension de 15 kV pour l'accélération du faisceau d'électrons, tension permettant une excitation correcte de cette radiation tout en évitant une pénétration diffuse trop importante des électrons dans le verre. Le calcul de la profondeur de pénétration des électrons de 15 kV montre que 95 % de l'émission se fait dans une couche superficielle de 1,6 μ. En outre, si l'on tient compte de l'absorption dans le verre du rayonnement SiK_α observé sous un angle de 16°, l'épaisseur utile responsable de 95 % de l'intensité émise se réduit à 1 μ, c'est-à-dire environ 10 fois plus faible que celle relative à l'analyse par fluorescence X.

Les surfaces étudiées sont préalablement métallisées par une couche de 200 Å de nickel afin d'éviter les effets de charges électrostatiques et un échauffement trop important du point d'impact. Le repérage du point analysé est rendu possible grâce à la fluorescence du verre sous l'impact des électrons, ce qui permet d'explorer les zones d'une cassure les plus voisines de la surface polie. L'appareil ne permet pas un dosage précis du sodium, mais il est cependant possible de le détecter et de montrer, par la disparition du signal, que les ions alcalins sont très volatils sous l'impact du faisceau d'électrons. Toutefois, si l'on effectue un déplacement de l'échantillon à une vitesse de l'ordre de 10 μ/mn, ce départ des ions alcalins sous l'action du faisceau devient pratiquement négligeable.

RÉSULTATS. — 1° *Cas du verre à glace.* — Sur un échantillon douci initialement à la meule diamantée, puis poli au feutre avec une suspension de CeO_2, on observe à la surface une augmentation relative du taux de silicium de l'ordre de 17 % par rapport au cœur pour une diminution corrélative du taux de calcium de 7 %. La diminution relative de la concentration superficielle en sodium déduite par différence est de l'ordre de 85 %.

Dans le cas d'échantillons surpolis, l'enrichissement relatif en silicium ne dépasse pas 8 à 10 % et la perte relative en sodium 40 à 50 %. Cette différence de comportement avec un polissage normal s'explique par le fait que les échanges ioniques sont favorisés par l'existence d'une sous-

couche fortement perturbée par l'opération de doucissage préalable et que cette couche perturbée a été éliminée dans le cas des échantillons surpolis.

Les résultats précédents sont rassemblés dans le tableau suivant :

	Verre à glace. — Composition interne.	Surface fraîchement polie.		Surface surpolie.	
		Composition superficielle.	Variation relative (%).	Composition superficielle.	Variation relative (%).
SiO_2	71,1	83,2	+17	78,2	+10
CaO	11,1	10,3	— 7	10,6	— 5
Na_2O	13,3	2	—85	6,7	—50
Divers	4,5	Inchangé		Inchangé	

Ces résultats sont dans le sens que laissait prévoir l'analyse chimique de la suspension polissante avant et après travail; on constate qu'après travail, elle s'est enrichie en silice, en chaux, en magnésie et en soude. La comparaison de sa composition et de celle du verre massif permet de montrer que le verre contenu dans la suspension polissante est moins riche en silice et plus riche en soude et en chaux.

Ces observations conduisent à penser que, dans le cas du polissage mécanique, l'action combinée de l'eau et des oxydes polissants provoque une désorganisation rapide du réseau vitreux et le départ des cations les plus mobiles, ce qui contribue à la formation d'une couche mobile de silice hydrolysée qui assure le nivellement de la surface et le comblement des piqûres résiduelles.

2° *Cas d'un verre à vitre de composition :* SiO_2, 72 %; Na_2O, 14 %; CaO, 9 %; MgO, 3,5 %; divers, 1,5 %. — Ce verre, poli au feu, n'est soumis à aucun polissage mécanique ultérieur. Au moment de l'étirage, sa surface se trouve à une température élevée et l'on peut penser que les ions alcalins faiblement liés dans le réseau vitreux peuvent être éliminés dans l'atmosphère du four par sublimation ou par réaction avec les gaz ambiants.

Cette hypothèse se trouve confirmée par la microanalyse qui révèle un enrichissement superficiel relatif du taux de silice de l'ordre de 7 % pour un abaissement relatif du taux de chaux de l'ordre de 6 %. Par différence et en supposant que les autres éléments restent constants, on en déduit une diminution du taux de soude de l'ordre de 30 %.

Ces recherches montrent que la microanalyse par sonde électronique présente un intérêt réel pour les analyses des couches superficielles des verres ayant subi différents traitements tels que polissage mécanique, action de l'atmosphère des fours sur des surfaces de verres à vitre, traitements chimiques superficiels, vieillissement des surfaces dans différentes atmosphères, diffusion d'ions, soudures verre-métal, phénomènes de séparations de phases et de dévitrifications, etc.

Du point de vue des techniques de préparation des échantillons destinés à la microanalyse, ces résultats montrent, en outre, que la composition superficielle de corps tels que les verres peut être fortement modifiée par le polissage de la surface et que seules des observations faites sur des surfaces de fracture peuvent donner des résultats valables sur la composition interne.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) M. NAVEZ et C. SELLA, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 529.

(2) A. KAHLER, *Jenaer Jahrbuch*, 1, 1959, p. 181; M. NAVEZ et I. PEYCHES, *Advances in glass Technology*, 1962, p. 458; CORNISH-WATT, 5e *Congrès internat. Microscopie électronique*, 1, H5, 1962, Academic Press, New-York.

(3) C. LEGRAND, M. NAVEZ et M. MERX, *Comptes rendus*, 253, 1951, p. 1439.

(4) J.-P. CARRON, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3016.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise* et *Centre de Recherches de la Compagnie Saint-Gobain, 52, boulevard de la Villette, Paris.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Restauration des aciers martensitiques extra-doux.* Note (*) de MM. **André Galibois** et **Arthur Dubé** présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des aciers extra-doux qu'on reconnaît maintenant susceptibles de durcissement par transformation martensitique devient intéressante puisque leurs propriétés après trempe sont dans l'ensemble analogues à celles des mêmes aciers après écrouissage. Le processus de restauration de ces aciers martensitiques comparé d'une part à celui de ces mêmes aciers travaillés à froid et, d'autre part, à celui des martensites à plus haute teneur en carbone, permet d'identifier les défauts cristallins responsables des propriétés particulières de cette structure.

Ces études ont été effectuées sur un acier de pureté commerciale à très basse teneur en carbone (0,03 %). Des fils de 0,75 mm de diamètre et de 20 cm de longueur ont été austénitisés pendant 1 mn à 1050°C en atmosphère d'argon puis trempés dans un bain de saumure à 20°C ([1]).

Afin d'obtenir une idée d'ensemble du processus de restauration des propriétés physiques et mécaniques, des mesures à l'ambiante de la résistivité électrique, de la largeur des raies de diffraction X et de la dureté ont été effectuées après des recuits de 30 mn à des températures s'étalant de l'ambiante à 700°C. La figure 1 montre l'ensemble de ces résultats. La figure 2 montre les variations des mêmes propriétés après recuit d'aciers extra-doux préalablement écrouis telles qu'obtenues par Tammann ([2]) et par Wilson et Thomassen ([3]). On note sur ces deux figures les caractéristiques suivantes :

1. La transformation martensitique et l'écrouissage entraînent tous deux un accroissement de la résistivité électrique. Il est remarquable qu'après l'un ou l'autre traitement cette augmentation est de l'ordre de 6 %. La restauration de cette propriété s'effectue aussi à un taux sensiblement constant dans les deux cas et se complète à environ 600°C. Dans le cas des métaux préalablement écrouis, la restauration de la résistivité est attribuée ([4]) à l'élimination des lacunes introduites par la déformation plastique. On peut donc supposer que le même type de défaut réticulaire apparaît à la suite de la transformation martensitique.

2. La dureté de l'acier martensitique étudié est relativement élevée (320 kg/mm²). On pourrait d'abord se demander si le carbone en solution dans la martensite n'est pas la cause de cette haute dureté. Or, de nouvelles mesures effectuées sur un autre acier d'une teneur en carbone de 0,02 % ont donné, après trempe à partir de 1050°C, une valeur moyenne de 265 kg/mm². Cette dureté est beaucoup plus élevée que celle des aciers fortement écrouis, i. e. 190 kg/mm². Elle est aussi de beaucoup supérieure à celle de ce même acier après trempe à partir de 720°C, traitement qui permet de retenir en solution ferritique sursaturée tout le carbone. Or, après ce traitement, la dureté n'est alors que de 100 kg/mm². Comme

on ne saurait invoquer du moins *a priori* la tétragonalité comme cause du durcissement, il appert que des défauts du type dislocation sont aussi responsables ([4]) d'une partie appréciable de la haute dureté de la martensite des aciers extra-doux.

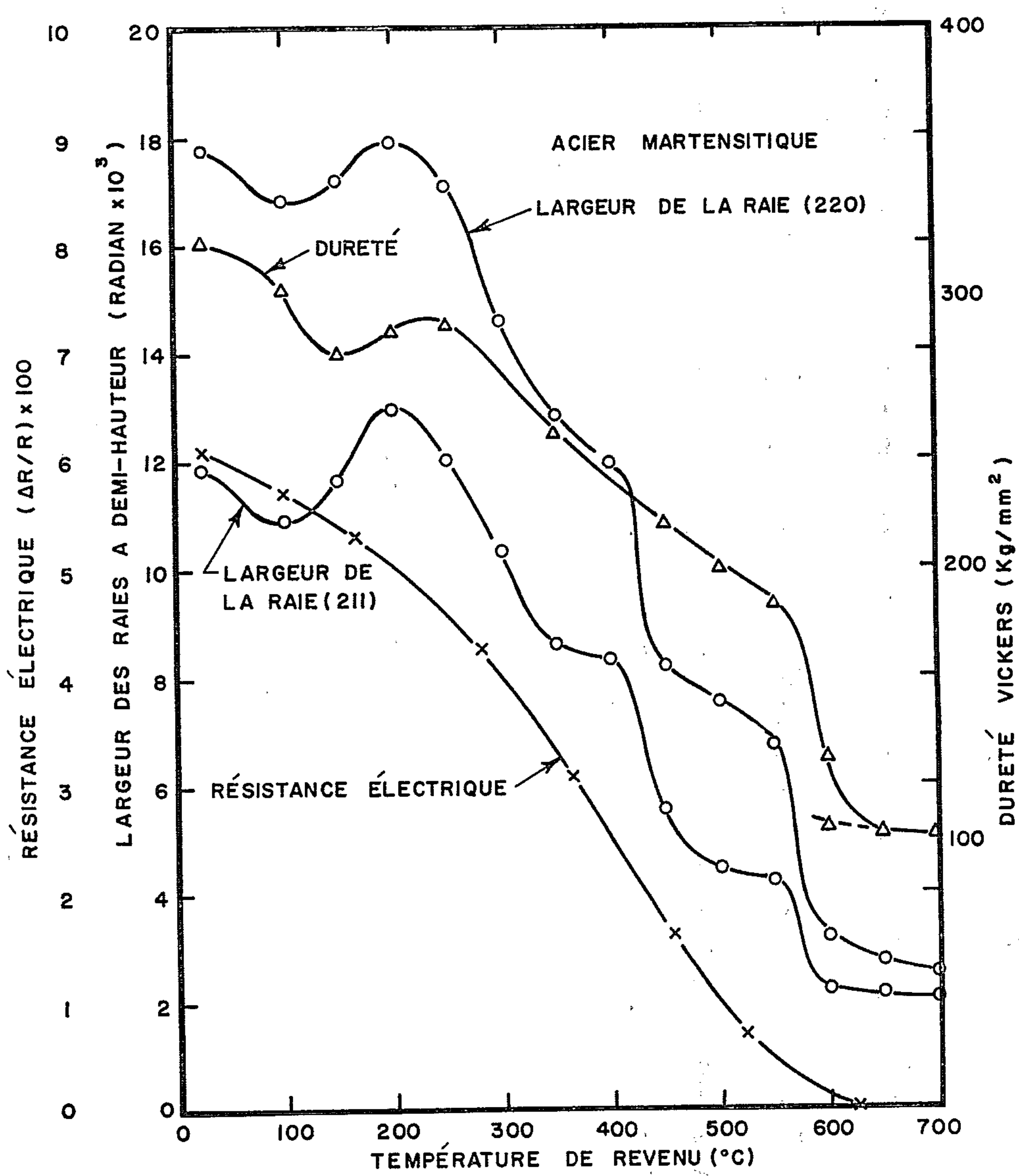


Fig. 1. — Restauration d'un acier martensitique extra-doux.

3. La restauration de la largeur des raies (220) et (211) des aciers martensitiques et celle des aciers écrouis s'effectuent dans l'un et l'autre cas en deux stades :

Dans le premier stade, la diminution assez rapide de la largeur des raies peut être attribuée au réarrangement ou à l'annihilation progressive des dislocations.

D'autre part, on sait que dans les aciers écrouis, la chute finale et plus rapide de la largeur des raies est attribuable à la recristallisation. Dans le cas des aciers martensitiques extra-doux, nous avons démontré dans une Note précédente ([6]) que la recristallisation primaire s'effectue aussi durant

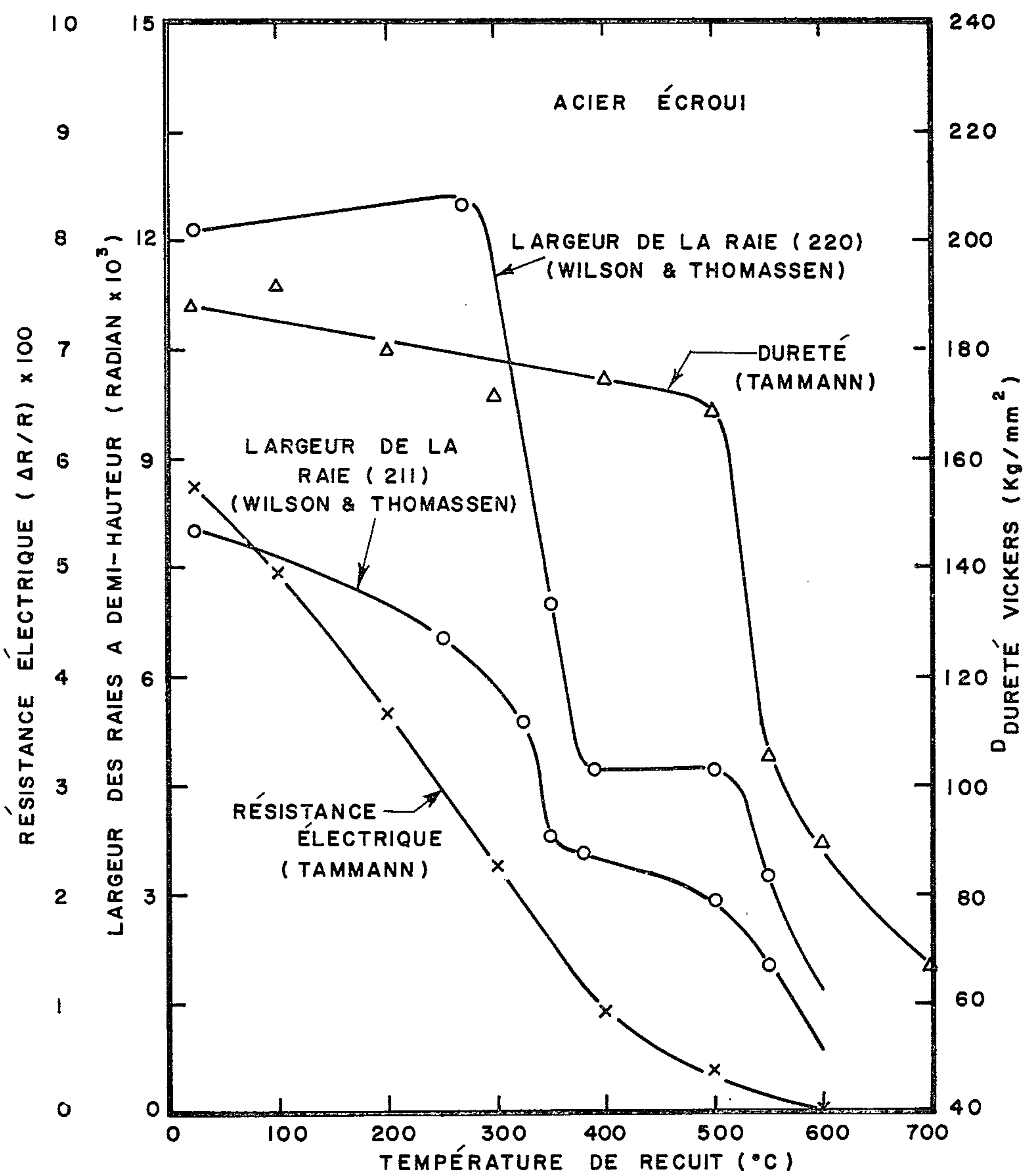


Fig. 2. — Restauration d'aciers écrouis extra-doux [Tammann ([2]) et Wilson et Thomassen ([3])].

le revenu de ce type d'acier; c'est le phénomène qui entraîne la chute brusque de la largeur des raies à partir de 575°C.

4. Si l'on se base uniquement sur la restauration de la résistivité électrique et de la largeur des raies, on pourrait déduire que les défauts de structure dans la martensite et dans les aciers extra-doux déformés plastiquement seraient les mêmes. Toutefois, cette conclusion ne peut

être valable si l'on considère le processus d'adoucissement qui est radicalement différent dans l'un et l'autre cas. Ainsi, dans le cas du métal écroui (*fig.* 2), aucune chute appréciable de dureté ne se produit avant 500°C ou avant la recristallisation. D'autre part, dans le cas de l'acier martensitique (*fig.* 1), un adoucissement progressif et appréciable se produit à partir de 275°C jusqu'à environ 575°C. A partir de cette dernière température, la recristallisation apparaît [6] et la dureté diminue encore plus rapidement de 180 à 100 kg/mm². Il semble donc que les dislocations dans la martensite ont une géométrie différente de celles qui apparaissent dans les aciers écrouis.

En résumé, le processus de restauration de l'acier martensitique extra-doux se déroule en deux stades :

Le premier stade d'adoucissement ou restauration proprement dite consisterait en un perfectionnement de l'intérieur des sous-grains par l'annihilation d'une partie des dislocations suivi d'un perfectionnement des sous-joints eux-mêmes.

Il est à noter que ce premier stade du revenu de ce type d'acier est interrompu par un phénomène de vieillissement [5] qui cause l'augmentation de dureté au voisinage de 275°C et de la largeur de raies vers 200°C (*fig.* 1).

L'adoucissement final est complété par la « recristallisation » [6], deuxième stade du revenu des aciers martensitiques extra-doux.

(*) Séance du 18 novembre 1963.

(1) Le Conseil de Recherches pour la Défense (7510-26) et l'International Nickel ont apporté une aide financière.

(2) G. TAMMANN et MORITZ, *Ann. Physik*, 16, 1933, p. 567.

(3) J. E. WILSON et L. THOMASSEN, *Trans. A. S. M.*, 22, 1934, p. 769.

(4) J. FRIEDEL, *Les dislocations*, Gauthier-Villars, Paris, 1956.

(5) A. GALIBOIS et A. DUBÉ (sous presse).

(6) A. GALIBOIS et A. DUBÉ, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2958.

(*Université Laval, Québec, Canada.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de l'acide glyoxylique avec l'acétylacétone et l'ester acétylacétique.* Note (*) de Mme **Mohamed Selim**, M. **Henry Gault** et Mme **Jean Delahaye**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre de recherches sur les combinaisons de l'acide glyoxylique avec les composés β-cétoniques, les auteurs ont étudié la condensation de cet acide avec l'ester acétylacétique et l'acétylacétone.

La condensation de l'acide glyoxylique à l'état libre ou sous forme de sels de sodium ou de potassium avec l'ester acétylacétique et l'acétylacétone n'ayant pas jusqu'à présent donné de résultats positifs, nous avons substitué le glyoxylate d'éthyle aux glyoxylates alcalins.

Nous décrivons ci-après quelques-uns des essais que nous avons effectués.

1. *Condensation du glyoxylate d'éthyle avec l'acétylacétate d'éthyle.* — La condensation à la température ambiante, de 1 molécule de glyoxylate d'éthyle (M = 102) avec 1 molécule d'acétylacétate d'éthyle (M = 130) en présence de pipéridine ou de diéthylamine conduit, avec un rendement de 60 %, au composé (I). $\acute{E}_{20}$ 150-152°.

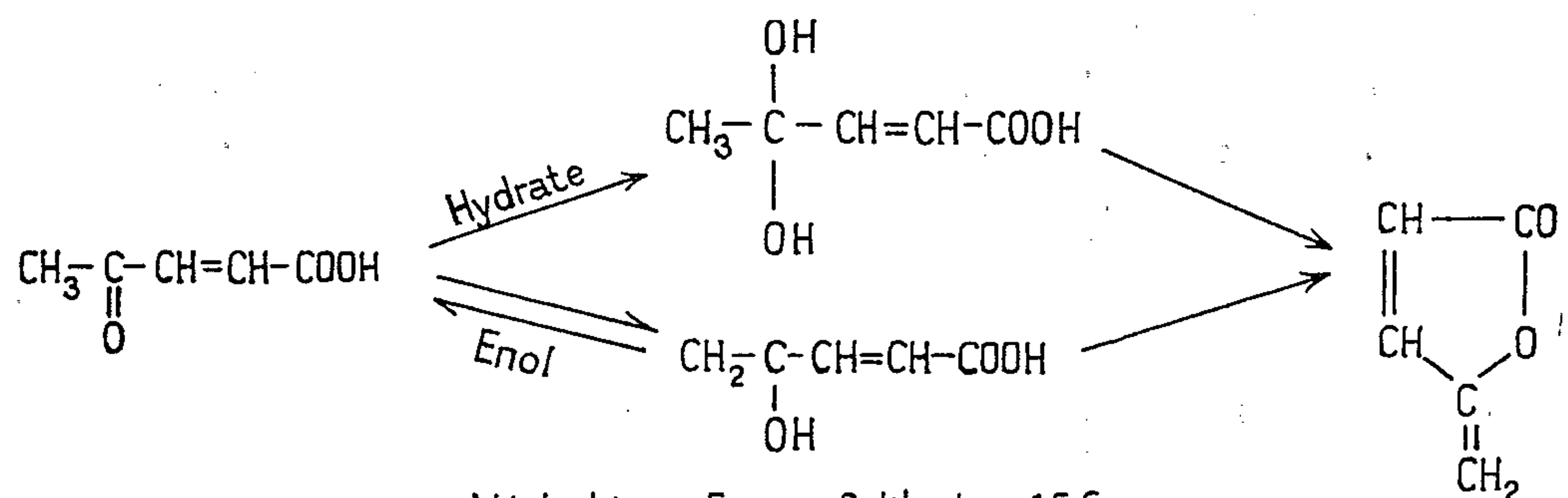
$$\begin{array}{l} CH{=}O \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COOC_2H_5 \rightarrow \begin{array}{c} CH_3{-}CO{-}C{-}COOC_2H_5 \\ \| \\ CH{-}COOC_2H_5 \\ (I) \end{array} + H_2O$$

Par hydrolyse de ce diester en milieu acide chlorhydrique, suivie d'extraction à l'éther et au benzène et de distillation de ces solvants, on obtient l'*acide acétylacrylique ou pentène*-2 *one*-4 *oïque*-1 (II). F 125-126°. Rdt 30 %.

$$\begin{array}{c} CH_3{-}CO{-}C{-}COOC_2H_5 \\ \| \\ CH{-}COOC_2H_5 \end{array} + 2H_2O \rightarrow \begin{array}{c} CH_3{-}CO{-}CH{=}CH{-}COOH \\ (II) \end{array} + CO_2 + 2C_2H_5OH$$

L'acide acétylacrylique ainsi obtenu présente de l'intérêt pour la synthèse de stéroïdes et d'antibiotiques (en particulier de la protoanémonine).





Méthylène-5 oxo-2 dihydro-1,5 furanne
(Protoanémonine)

2. *Condensation du glyoxylate d'éthyle avec l'acétylacétone.* — La condensation, à la température ambiante, de 1 molécule de glyoxylate d'éthyle (M = 102) avec 1 molécule d'acétylacétone (M = 100) en présence de pipéridine ou de diéthylamine conduit, par élimination de 1 molécule d'eau, et avec un rendement de 50 % au composé (III). $É_{20}$ 145°.

$$\begin{array}{c} CH_3-CO-C-CO-CH_3 \\ \| \\ CH \\ | \\ COOC_2H_5 \\ \text{(III)} \end{array}$$

En hydrogénant cette dicétone éthylénique par le borohydrure de potassium, nous avons obtenu le diol correspondant, avec un rendement de 50 % β, β-*bis*-(α-*hydroxyéthyl) acrylate d'éthyle* (IV). $É_{20}$ = 170°.

$$\begin{array}{c} CH_3-CHOH-C-CHOH-CH_3 \\ \| \\ CH \\ | \\ COOC_2H_5 \\ \text{(IV)} \end{array}$$

qui, par déshydratation consécutive à l'acide sulfurique, nous a conduit au *vinyl*-3 *pentadiène* 2.4-*oate d'éthyle*-1 *ou* β, β-*divinyl acrylate d'éthyle* (V). $É_{20}$ = 180°. Rdt 50 %.

$$\begin{array}{c} CH_2=CH-C-CH=CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ COOC_2H_5 \\ \text{(V)} \end{array}$$

(*) Séance du 4 décembre 1963.

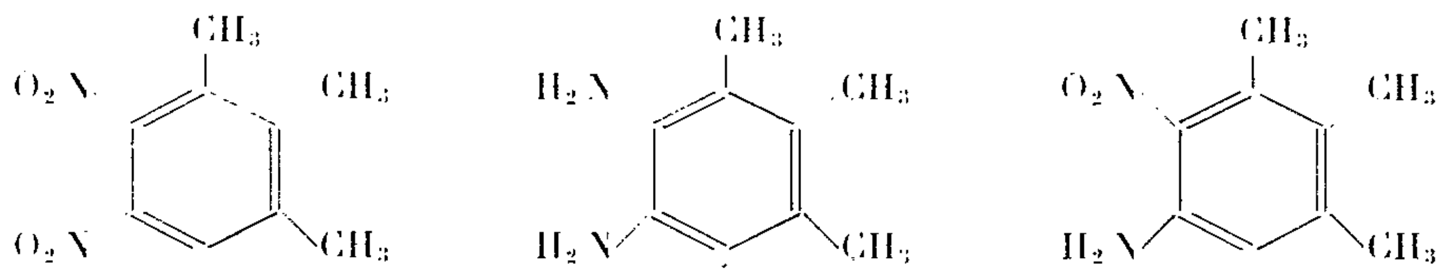
(*Laboratoire du C. N. R. S.*,
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la dinitration de l'hémimellitène.* Note (*) de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï**, **Pierre Jacquignon** et Mlle **Odette Roussel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est montré que, dans les conditions expérimentales où le pseudocumène est mononitré, l'hémimellitène conduit au dinitro-4.5 triméthyl-1.2.3 benzène; la réduction de ce dérivé dinitré conduit au diamino-4.5 triméthylbenzène, dont le caractère d'orthodiamine est mis en lumière par plusieurs réactions de condensation typiques.

Parmi les polyméthylbenzènes, l'hémimellitène semble être l'hydrocarbure le moins étudié jusqu'à présent, et nous avons voulu en examiner la nitration. Les conditions expérimentales choisies ont été exactement celles que Schultz ([1]) avait utilisées pour la préparation du nitro-5 pseudocumène. A un mélange de 10 g d'acide nitrique ($d = 1,5$) et d'acide sulfurique (15 g), on ajoute goutte à goutte 5 g d'hémimellitène, en évitant que la température dépasse 20°; on maintient ensuite le mélange en dessous de 10° pendant 2 h, verse sur de la glace, essore le précipité obtenu, le lave à fond à l'eau, et le recristallise dans l'éthanol. On obtient ainsi, avec 74 % de rendement, des paillettes brillantes, jaune pâle, d'un *dinitrohémimellitène* ($C_9H_{10}O_4N_2$, calculé %, C 51,4; H 4,8; N 13,3; trouvé %, C 51,4; H 5,0; N 13,4). Ce composé est le *dinitro*-4.5 *triméthyl*-1.2.3 *benzène* (I), comme le montrent les réactions de la diamine obtenue par réduction, et qui sont typiques d'une orthodiamine.

La réduction du composé (I) a été effectuée de la manière suivante : à une solution bouillante d'hydrate d'hydrazine (à 98 %) en grand excès (10 mol) dans l'éthanol, on ajoute le dérivé dinitré, puis du nickel Raney (1 at), par petites portions, et, après cette addition, on fait bouillir encore jusqu'à décoloration complète; on évapore l'alcool, et distille (après filtration) le résidu sous vide. Le *diamino*-4.5 *triméthylbenzène* (II), $\acute{E}_{20}$ 190-195°, obtenu ainsi avec 80 % de rendement, cristallise de l'hexane en aiguilles jaunâtres, F 88° ($C_9H_{14}N_2$, calculé %, C 72,0; H 9,3; N 18,7; trouvé %, C 72,0; H 9,2; N 18,6). Comme

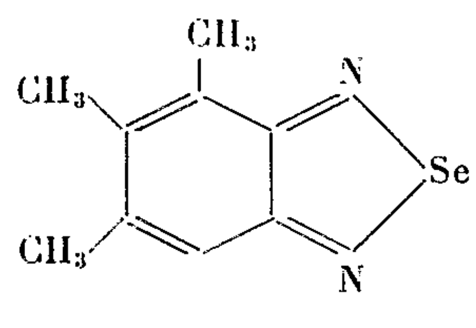


(I) (II) (III)

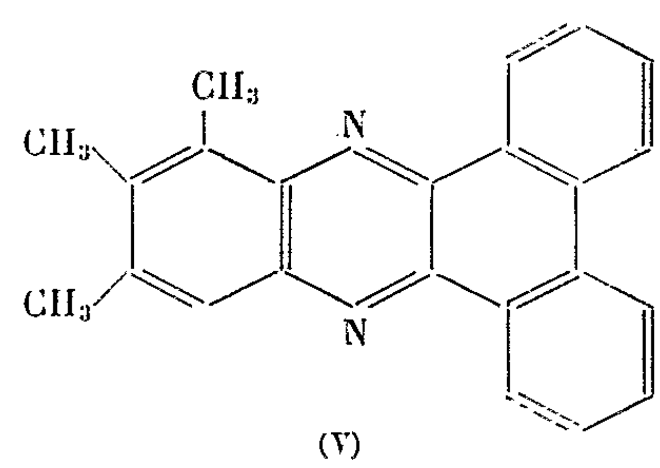
sous-produit de cette réaction, on isole une substance $\acute{E}_{20}$ 215-220°, cristallisant de l'éthanol en paillettes brillantes, orangées, F 132°, et qui est l'*amino*-5 *nitro*-4 *triméthylbenzène* (III), cette structure étant justifiée par le fait que le groupement $—NO_2$ en position 4 dans la molécule du dérivé dinitré (I) est soumis à un fort encombrement stérique, et doit,

par conséquent, se réduire plus difficilement que le groupement $—NO_2$ en position 5 ($C_9H_{12}O_2N_2$, calculé %, C 60,0; H 6,7; N 15,6; trouvé %, C 60,0; H 6,8; N 15,6).

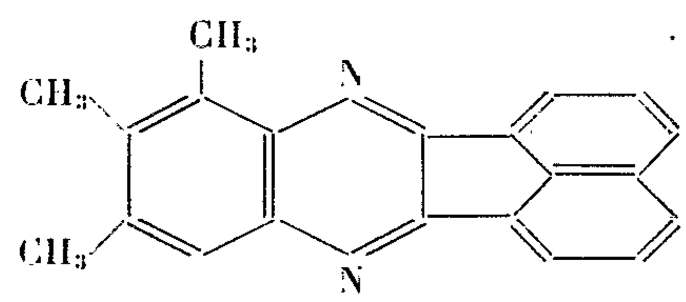
La diamine (II) possède les propriétés caractéristiques d'une orthodiamine aromatique. Par exemple, condensée en milieu aqueux avec l'anhydride sélénieux, elle fournit le *triméthyl*-4.5.6 *benzosélénadiazole*-2.1.3 (IV), qu'on purifie au mieux par sublimation, et qui se présente sous forme d'aiguilles jaune pâle, F 145°, donnant avec H_2SO_4 une halochromie rouge framboise ($C_9H_{10}N_2Se$, calculé %, C 48,0; H 4,4; N 12,4; trouvé %,



(IV)

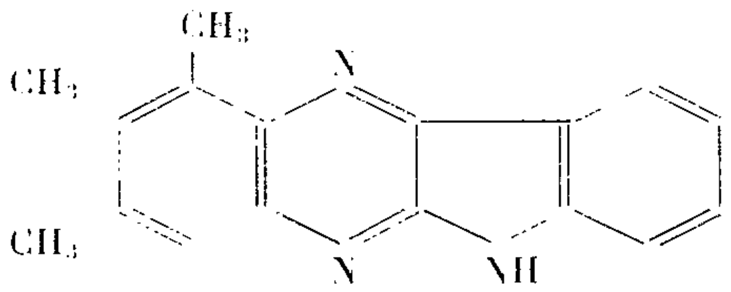


(V)

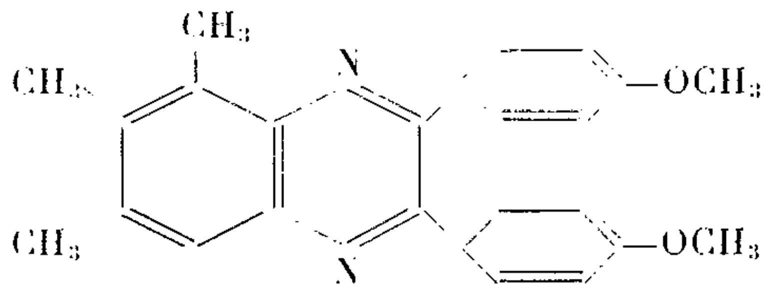


(VI)

C 48,1; H 4,7; N 12,5). Avec la phénanthrènequinone, on obtient (la condensation se faisant dans l'acide acétique) la *triméthyl*-6.7.8 *dibenzo*-1.2 : 3.4 *phénazine* (V), cristallisant du benzène en aiguilles brillantes, jaunes, F 302° (sublimables au-dessus de 260°) ($C_{23}H_{18}N_2$, calculé %, C 85,7; H 5,6; N 8,7; trouvé %, C 85,9; H 5,7; N 8,8), donnant avec H_2SO_4 une halochromie violet cyclamen. Avec l'acénaphtènequinone, on obtient le *triméthyl*-2'.3'.4' *diaza*-7.10 *benzo*-8.9 *fluoranthène* (VI), cristallisant du benzène en aiguilles jaune pâle, F 299° (sublimation au-dessus de 240°), fournissant avec H_2SO_4 une halochromie rouge orangé ($C_{21}H_{16}N_2$, calculé %, C 85,1; H 5,4; N 9,8; trouvé %, C 85,0; H 5,6; N 9,8). Avec l'isatine, on obtient la *triméthyl*-1.2.3 *indophénazine* [(VII); la nomenclature adoptée pour ce noyau est celle du Beilstein], cristallisant de l'acide acétique en prismes jaune serin, F 343-344°, donnant avec H_2SO_4 une halochromie rouge brun ($C_{17}H_{15}N_3$, calculé %, C 78,2; H 5,7; N 16,1; trouvé %, C 78,0; H 5,8; N 16,1). Enfin, en chauffant au reflux pendant 36 h une solution de la diamine (II) avec l'anisile, dans l'éthanol, on obtient la *triméthyl*-6.7.8 *di*-(*p*-*méthoxyphényl*)-2.3 *quinoxaline* (VIII), qui cristallise de l'éthanol en aiguilles jaune pâle, F 136°, donnant avec H_2SO_4 une halochromie violet foncé ($C_{25}H_{24}O_2N_2$, calculé %, C 78,1; H 6,3; N 7,3; trouvé %, C 77,8; H 6,3; N 7,4).



(VII)



(VIII)

Ces diverses réactions établissent bien le caractère orthodiamine du composé (II), et, partant, justifient la formule (I) attribuée au dinitrohémimellitène. La dinitration de l'hémimellitène est ainsi un des rares cas où un composé aromatique se dinitre en un composé orthodinitré.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) G. Schultz, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 42, 1909, p. 3605.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

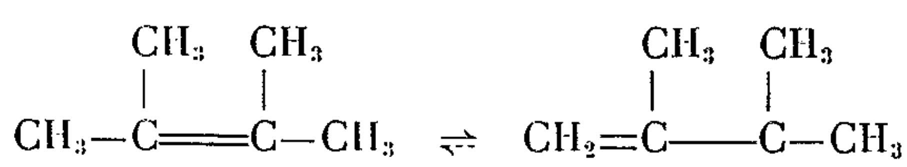
CATALYSE ORGANIQUE. — *Migration des doubles liaisons sur catalyseurs métalliques.* Note (*) de MM. **Raymond Maurel**, **Michel Marcq** et **Jean-Eugène Germain**, présentée par M. Paul Pascal.

Le cobalt est pratiquement le meilleur des catalyseurs métalliques essayés (Pt, Pd, Ni, Co, Cu) pour l'étude de migrations de doubles liaisons d'oléfines. A titre d'exemple, on a étudié ici l'équilibre des diméthylbutènes-1 et -2.

Il est connu que les catalyseurs d'hydrogénation peuvent provoquer la migration de la double liaison des oléfines ([1]).

Nous avons recherché parmi les métaux catalyseurs usuels celui qui permet de produire cette transposition avec le minimum de réactions secondaires telles que l'isomérisation du squelette, le transfert d'hydrogène, ou le craquage.

La réaction test choisie par raison de simplicité est celle du diméthyl-2.3 butène-2 (II), en phase vapeur, sous pression ordinaire et à 250°C :



(II) (I)

Les catalyseurs sont préparés par imprégnation d'un support d'alumine peu acide et de grande aire spécifique (alumine Péchiney A en poudre de 0,06 à 0,10 mm) par la solution aqueuse de sels métalliques, séchage, décomposition et réduction par l'hydrogène.

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble de ces préparations :

Métal.	Sel de départ.	Température de réduction (°C).	Teneur en poids du métal (%).
Pt	$PtCl_6H_2, 6H_2O$	250	1 à 5
Pd	$PdCl_2, 2H_2O$	250	1 à 2
Ni	$Ni(NO_3)_2, 6H_2O$	450	1 à 20
	$Ni(CH_3CO_2)_2, 4H_2O$	450	5
	$Ni(HCO_2)_2, 2H_2O$	450 à 500	5
Co	$Co(NO_3)_2, 6H_2O$	450 à 500	5 ou 20
Cu	$Cu(NO_3)_2, 3H_2O$	350	5 ou 20

On utilise pour les essais une masse de catalyseur correspondant à une masse de métal de 5 à 200 mg (suivant l'activité et la température), placé dans un réacteur tubulaire selon un montage classique ([2]), et injecte l'hydrocarbure liquide à la vitesse de 4 ml/h. Les produits condensés à la sortie du tube sont analysés par chromatographie en phase vapeur.

A la température de 250°C, tous les catalyseurs préparés sont actifs et subissent un encrassement plus ou moins rapide.

On peut rétablir plus ou moins complètement l'activité par traitement contrôlé à l'oxygène, puis réduction à l'hydrogène, ou pour certains par simple traitement à l'hydrogène à 400-500°C.

Le catalyseur au *cobalt-alumine* se distingue nettement des autres par un encrassement assez lent, aboutissant en 30 mn à un palier d'activité. Sa réactivation par l'hydrogène à 500° en 12 h est totale et reproductible, après quelques cycles de désactivation-activation.

Nous avons montré par la suite qu'il ne donne pas la réaction de transfert d'hydrogène avec les oléfines cyclohexéniques.

Pour ces diverses raisons, il nous paraît être le mieux adapté à l'étude de la migration des doubles liaisons.

Comme première application, nous avons étudié l'équilibre des diméthylbutènes (I) et (II), entre 90 et 400°C, par la technique suivante :

Un échantillon d'hydrocarbure de départ (I) ou (II) est passé sur le catalyseur dans les conditions décrites plus haut. On analyse les produits, réactive au cours de la nuit le catalyseur par l'hydrogène à 500°, puis réinjecte le mélange. Ce cycle d'opérations est répété jusqu'à obtention de l'équilibre.

Le nombre de passages dépend de la quantité de catalyseur et de la température.

Pour encadrer l'équilibre, on part successivement de (I) et de (II).

Le tableau ci-dessous résume nos résultats et les confronte avec ceux du calcul fait à partir des données thermodynamiques de la littérature ([3]).

Température (°C).	% de (II) à l'équilibre		Constante de l'équilibre (exp.).
	expérimental.	calculé.	
90	15,5	21,7	0,18
150	21,5	29	0,27
250	28	39,3	0,39
300	31,5	43,8	0,46
400	35,5	50,6	0,55

On remarque que les valeurs calculées sont environ 10 % supérieures aux valeurs expérimentales; des différences de cet ordre n'ont rien de surprenant et ont été souvent constatées [([1]), ([3])].

A partir des constantes d'équilibre K à diverses températures on a tracé le graphique : log K, 1/T°K, qui est une très bonne droite dont la pente donne l'enthalpie de réaction

$$\Delta H = 1,80 \text{ kcal/mole},$$

valeur moyenne entre 90 et 400°C pour le passage de (II) à (I).

Selon une règle assez générale, on constate que l'isomère à double liaison terminale est plus stable à haute température.

Le même catalyseur au cobalt a été utilisé pour l'étude de migration de double liaison dans les méthylpentènes, méthylcyclopentènes et méthylcyclohexènes, travaux qui seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) F. E. CONDON, in *Catalysis*, Emmett, 6, 1958, p. 103.

(2) M. MARCQ, *Thèse*, Lille, 1963.

(3) *Tables de données thermodynamiques sur les hydrocarbures de l'American Petroleum Institute*, feuille *y*-23-2 (5-1201).

(4) V. R. ZHARKHOVA et B. L. MOLDAWSKII, *Chem. Abstr.*, 43, 1949, p. 3343.

(5) A. SCHRIESHEIM et S. H. KHOOBIAR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 832.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Lille.*)

GÉOLOGIE SOUS-MARINE. — *Sur la fosse centrale de la Manche.* Note (*) de M. **Gilbert Boillot**, transmise par M. Jacques Bourcart.

1. *Morphologie* [1]. — La fosse centrale (Hurd Deep) mesure 165 km de long et 6,5 km au maximum de sa largeur. Elle se poursuit sans interruption d'une extrémité à l'autre, mais le thalweg principal s'enfonce plus ou moins selon les endroits. Il atteint — 175 m au niveau du profil nº 37, alors que le plateau avoisinant n'est qu'à — 75 m.

A l'Ouest du profil nº 32, la fosse s'élargit peu à peu sans s'approfondir, et il se forme jusqu'à trois thalwegs parallèles. Les crêtes qui les séparent sont de formes très souples et ressemblent à des bancs sableux disposés en cordons allongés. Cette région de la Manche est en effet occupée par des sables coquilliers [2], et il se peut qu'à ce niveau la fosse soit en partie comblée et ne montre pas ses formes d'origine. Du côté oriental, au contraire, elle se continue dans une zone de forts courants qui empêchent la sédimentation sableuse (plus de 2,5 nœuds en grandes marées). Cette partie de la vallée est donc la plus favorable à l'étude morphologique des versants.

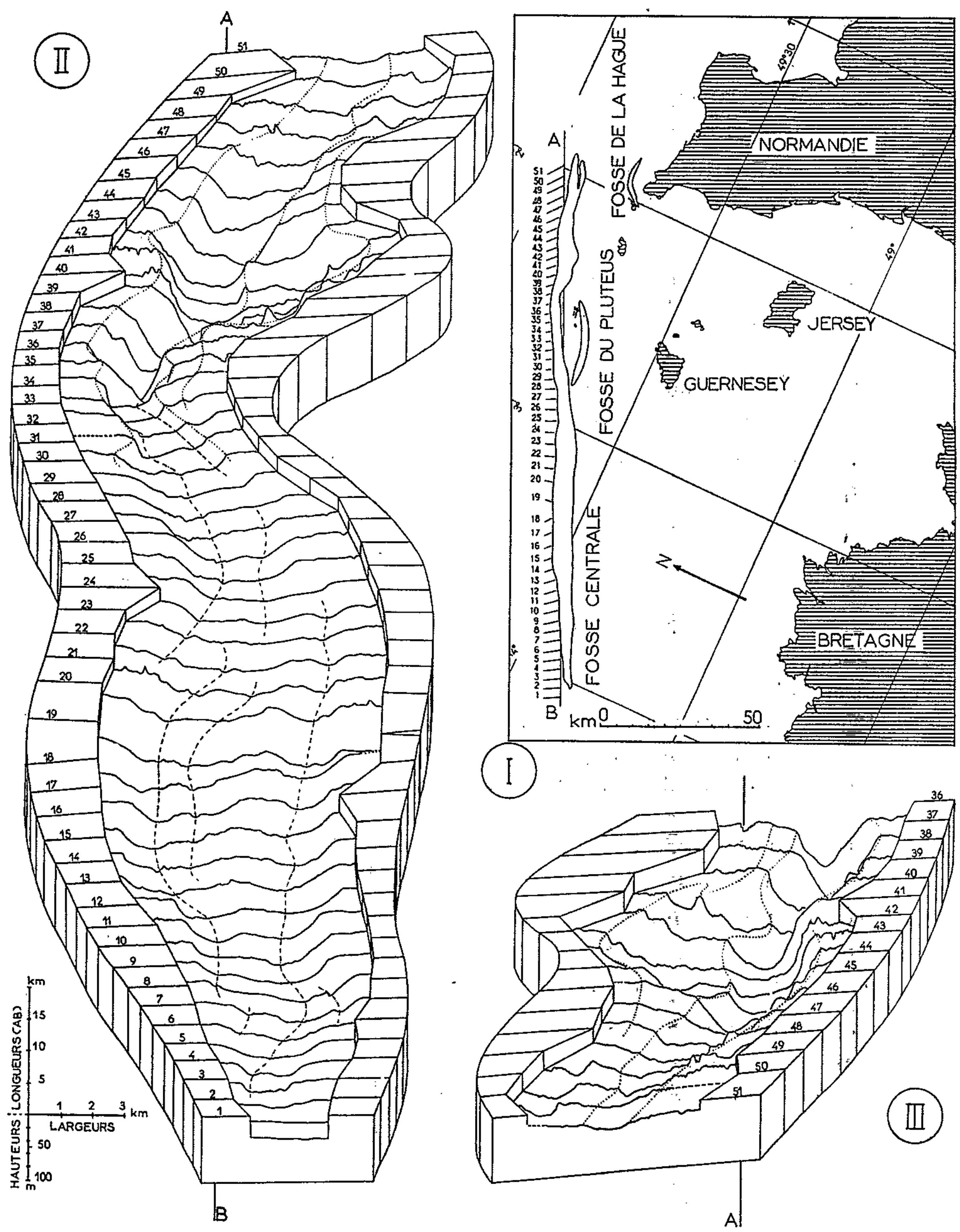
Profils nºs 32 à 47 [3].	Pentes % moyennes.	Pentes % extrêmes.	
Versant septentrional	7,5	28	3,8
Versant méridional :			
a. Pente au pied du versant (versant « épigénique »)	4,4	10,7	1,5
b. Pente en haut du versant (versant « ancien »)	2,5	5,2	1,1
c. Pente (*a* ou *b*) la plus forte dans chaque profil	5,4	10,7	2,3

Au Nord du thalweg, la pente est en général simple et régulière (profils nºs 32 à 46); le plateau qui surplombe la fosse forme une surface à peu près horizontale, parfois entamée de creux peu étendus et peu profonds (profils nºs 42 et 48). Au Sud, au contraire, le relief est irrégulier; du profil nº 32 au profil nº 50, le versant comprend deux parties de profondeurs différentes, séparées par une rupture de pente à flanc de coteau; l'inclinaison la plus forte se trouve vers le fond de la fosse, et plus haut, dans la région en pente douce, il s'est formé par endroits un fossé accessoire creusé parallèlement au thalweg principal (observer le profil nº 42).

Cette morphologie fait penser à deux formes « emboîtées ». Le long du rebord septentrional se trouve une vallée en V ou en U, qui existe seule du profil nº 32 au profil nº 38 (à cet endroit, la fosse ne mesure que 2,5 à 3 km de largeur). Cette vallée est enfoncée dans une dépression aux versants moins raides dont subsiste la partie méridionale (observer les profils nºs 41 à 43). Peut-être même le fossé accessoire qui déprime

localement ce versant « ancien » est ce qui reste du premier thalweg; l'extrémité dédoublée de la fosse correspondrait alors aux deux vallées successives.

Il faut donc séparer dans l'étude de la pente des versants ce qui appartient à chacune des deux fosses emboîtées (tableau). Même en



Reconstitution de la fosse centrale d'après les 51 profils levés par le *Pluteus* (suivant les hyperboles vertes du réseau Decca britannique S. W. n° 1, F 36 à C 33 toutes les trois hyperboles, suivant les hyperboles violettes A 68 et A 72 à D 75 toutes les trois hyperboles); I, position des profils; II, vue de la fosse d'Ouest en Est; III, vue d'Est en Ouest de l'extrémité orientale de la fosse. Les projections sont faites suivant l'axe AB (longueur, × 2; largeur, × 10; hauteur, × 200). Fond topographique Decca L (D1) 2649.

suivant cette méthode, la pente apparaît presque toujours plus raide au Nord du thalweg qu'au Sud.

2. *Origine de la fosse centrale* (¹). — La fosse centrale est entièrement creusée dans un plateau calcaire crétacé (⁵). Elle est voisine de la fosse du Pluteus, située elle aussi dans des terrains calcaires, et les deux dépressions sont de formes très comparables. La nappe des cailloutis continentaux s'étend au Nord et au Sud de la partie orientale du Hurd Deep (²), ce qui permet de le dater du Quaternaire par le même raisonnement qui permet de donner cet âge à la fosse du Pluteus (¹). Les deux dépressions, bien qu'elles ne soient pas confluentes, ont par conséquent les mêmes caractères morphologiques et géologiques, et doivent s'expliquer de la même façon. La discussion développée à propos de l'origine de la fosse du Pluteus est donc valable pour la fosse centrale et doit aboutir à la même conclusion : la meilleure explication de ces vallées fermées est dans les phénomènes karstiques subis au Quaternaire par la Manche alors émergée (²).

Mais dans le cas de la fosse centrale, cette explication doit être complétée. Les dimensions du Hurd Deep sont trop grandes pour qu'on puisse le comparer à un simple poljé. Il semble plutôt que la vallée ait servi de lit à un cours d'eau aérien sur une partie de son parcours, tandis que les phénomènes karstiques prédominaient à ses extrémités ou sur le plateau avoisinant. Dans cette interprétation, les deux fosses emboîtées s'expliquent sans difficulté par une épigénie.

3. *Origine de la dissymétrie des versants.* — On a la preuve que la Manche s'est trouvée exondée à une époque froide du Pléistocène par l'étude des cailloutis sous-marins dont les galets furent gélivés sur place après leur dépôt (²). Or les vallées orientées comme le sont les fosses de la Manche et creusées dans des terrains calcaires sur le continent ont acquis une dissymétrie identique à celle des fosses au cours des périodes froides du Quaternaire (⁶). Même si d'autres causes ont agi dans le même sens [(¹), (⁷), (⁸)], la dissymétrie des dépressions allongées de la Manche est donc très probablement elle aussi une conséquence des climats périglaciaires pléistocènes.

4. *Conclusion sur les fosses de la Manche.* — Les fosses allongées de la Manche se ressemblent trop par leur âge et leur morphologie pour ne pas avoir la même origine. Or plusieurs sont étroitement apparentées à des dépressions circulaires creusées dans des terrains calcaires qui ne peuvent être que des dolines submergées (fosse du Pluteus et fosse de la Hague) (¹). Si des phénomènes karstiques de cette importance ont joué au voisinage immédiat des fosses principales, celles-ci ont nécessairement subi une évolution analogue. Autrement dit, les fosses de la Manche ont fonctionné à certains moments comme des poljés [poljés installés sur des failles en plein pays calcaire (⁹), peut-être sur des dépressions tectoniques à la frontière du plateau calcaire (⁸), ou bien poljés situés au

contact des terrains calcaires et cristallins à la manière d'une dépression périphérique de massif ancien (fosse de la Hague) ([1])].

Cette érosion karstique s'est produite au Trou Santic pendant la première partie du Pléistocène ([10]), mais elle a pu continuer au cours d'une seconde régression. Le fond des dépressions atteignant — 175 m (fosse centrale) et — 200 m (fosse d'Ouessant), l'abaissement du niveau marin pendant ces régressions a nécessairement dépassé ces cotes et probablement atteint — 250 m ([2]).

(*) Séance du 4 décembre 1963.

([1]) Cette Note fait suite à deux autres Notes : *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3448 et 3963. Ces trois Notes sont un complément à l'étude géologique de la Manche occidentale qui doit paraître prochainement aux *Ann. Inst. Océanogr.* Le travail en mer a été effectué à bord du *Pluteus II* avec l'autorisation de G. Teissier, Directeur de la Station biologique de Roscoff.

([2]) G. Boillot, *Cahiers de Biologie marine*, 2, 1961, p. 187-208.

([3]) La pente du versant a été mesurée dans sa partie la plus régulière et la plus inclinée, mais toujours sur une portion de profil représentant au moins la moitié du versant considéré. Les profils nos 47 à 51 ont été éliminés à cause des difficultés d'interprétation (fosse dédoublée).

([4]) La fosse centrale est interprétée par M. Delesse (1871) comme une vallée fluviale installée sur une faille (*Lithologie des mers de France*, E. Lacroix, édit.). Elle est, au contraire, assimilée à un fossé tectonique par L. Dangeard (1928) (*Ann. Inst. Océanogr.*, nouv. série, 6, p. 1).

([5]) W. B. R. King, *Quart. J. Geol. Soc. London*, 110, 1954, p. 77-102.

([6]) A. Gloriod et J. Tricart, *Rev. Géom. Dyn.*, 3, 1952, p. 88-98; J. Grimberieux, *Ann. Soc. Géol. Belgique*, 78, 1955, p. B 267-286.

([7]) H. W. Robinson, *Scot. Geogr. Mag.*, 68, 1952, p. 64-79.

([8]) F. Hinschberger, *Norois*, no 39, 1963, p. 217-233.

([9]) G. Boillot, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 156.

([10]) G. Boillot, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2219 (Note corrigée en collaboration avec G. Millot, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3008).

(*Laboratoire de Géographie physique et Géologie dynamique, Faculté des Sciences, Paris.*)

STRATIGRAPHIE. — *Position stratigraphique de la zone à* Palæodasycladus *dans le Lias des Corbières, des Pyrénées et du bassin d'Aquitaine en général.* Note (*) de MM. **Jean Cuvillier** et **Philippe Dufaure**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Un riche cortège d'Algues et de grands Foraminifères ayant été découvert en 1958 dans le Lias de Majorque ([1]), nous en avons recherché l'extension dans le bassin d'Aquitaine, en commençant par la région des Corbières, au Nord du massif catalan, où des niveaux à Algues calcaires avaient été notés ([2]). Les formations liasiques ayant fourni quelques éléments de la « zone à *Palæodasycladus* » sont limitées aux « calcaires rubanés » et aux « calcaires oolithiques » de G. Dubar, bien encadrés par les cargneules hettangiennes et les calcaires gréseux du Sinémurien terminal.

Corbières. — Parmi les coupes étudiées, celle, bien exposée et continue, du torrent d'Estrie, au Sud-Est de Névian (Ouest de Narbonne) est particulièrement représentative. De bas en haut :

— Au toit des dolomies anhydritiques cargneulisées, calcaires dolomitiques, en plaquettes et rubanés (35 m) : ils découvrent de très rares niveaux microfossilifères — les uns avec spicules, débris fibro-filamenteux et « arqués », fragments d'Échinodermes, *Eoguttulina liassica* Strickl., *Lingulina* gr. *tenera* Born. — les autres, noduleux, avec coprolithes estompés, Foraminifères arénacés dont *Proteonina* sp., *Jaculella* sp., *Tolypammina flagellum* Terq., *Trochammina* sp., *Valvulinidæ*. De très rares débris de *Cayeuxia* sp. et de cf. *Epimastopora* ? leur sont respectivement associés.

— Formation des calcaires oolithiques : elle débute par des petits bancs à patine gris bleuté (5 m), à pâte fine, avec oolithes éparses, plages « échinodermiques », ou à spicules globuleux; Lagénidés : *Nodosaria* gr. *simplex* Terq., *N.* gr. *metensis* T., *Dentalina* cf. *communis* d'Orb., « *D.* » *pauliniæ* T., « *Frondicularia* » gr. *lignaria* T., *Lingulina lanceolata* Hauesl., *Lingulina* gr. *tenera* (forme G. de Barnard).

Elle se poursuit par une barre à stratification souvent indistincte (15 m), de calcaires avec quartz épars de néoformation, à oolithes calibrées et serrées, ou grossièrement oolithiques et détritiques avec galets millimétriques dans la moitié inférieure, et à ciment cristallin. Nombreux débris de Pentacrines, Pélécypodes dont *Ostreidæ*, Brachiopodes, Gastéropodes, Serpules à section circulaire et pentagonale, avec Bryozoaires et Crustacés; présence commune de petits Polypiers et *Spongiomorphidæ*; nouveaux Lagénidés : *Pseudoglandulina* sp., *Dentalina* aff. *sinemuriensis* Terq.;

Vaginulinopsis gr. *subporrecta* T. ? *Cristellaria* (*Planularia*) gr. *ornata* T., *Cr.* (*Pl.*) *minuta* Born. Des bancs de 30 cm, à surface ondulée et parfois un peu violacée (0,80 m) couronnent la formation. Il s'agit de faciès *mixtes* : à la fois oolithiques et grumeleux, « échinodermiques » ou avec spicules; présence de *Cristellaria crepidula* F. et M., *Cr.* gr. *varians* Born.

On note la présence constante de débris d'Algues : *Palæodasycladus* sp., *Petrascula* sp. (diagnose J. Emberger), parfois associés à de beaux *Parachætetes* sp. et relayés au sommet par un horizon à *Terquemella* sp. Les Foraminifères associés, à test arénacé et microgranuleux, sont représentés par *Verneuilinoïdes mauriti* T., *Haplophragmoïdes* sp., *Recurvoïdes* (?) sp., *Ammobaculites* sp., *Glomaspira* sp., Arénacés fixés, Réophacidés.

— Calcaires peu marneux, gris, en petits bancs (2,50 m), avec gros spicules uniaxes irréguliers, coprolithes flous; présence de *Cristellaria* gr. *pauperata* Park., *Dentalina* sp., *Lingulina* gr. *tenera*; *Ophtalmidium orbiculare* Burb., « *Cornuspira* » *orbicula* T.

— Calcaires un peu gréseux, en bancs bien saillants (8,50 m). Présence assez régulière d'oolithes et de petits galets de calcaire marneux, dans un fond finement grumeleux, à abondants débris d'Échinodermes avec spicules triaxones, colonies de Serpules; présence commune de *Valvulinidæ* et *Haplophragmoïdes* sp.; *Lingula* gr. *tenera* (var. « *prismatica* »); *Nodosaria* gr. *issleri* Fr.; *Epistomina* (*Rotalina*) gr. *margarita* Terq. C'est probablement à ce faciès que doit être rapporté l'exemplaire de *Deroceras armatum* découvert, non en place, dans cette coupe ([2]).

— Calcaires en petits bancs, à surface bosselée, patine jaunâtre, à interlits marneux (23 m) avec *Rhynchonella northamptonensis* Rol., puis *Terebratula davidsoni* var. *gibbosa* Dub., et var. *gijonensis* (?) D., associés à *Uptonia jamesoni* Sow.

La zone à *Palæodasycladus mediterraneus* Pia n'est pas représentée, ici, par l'espèce-type, mais par une association qui, à côté de *Palæodasycladus* sp., groupe *Petrascula* sp., *Terquemella* sp., avec *Parachætetes* sp. et des fragments douteux de *Thaumatoporella*. De plus, les Foraminifères arénacés ne correspondent pas à de grandes formes évoluées, pourvues de logettes et de piliers internes, mais à des formes primitives et banales. Il s'agit de niveaux plus anciens qu'à Majorque. Situés au-dessous de la zone à *E. raricostatum* Ziet., ils montrent une association de Lagénidés caractérisant le Sinémurien avec présence certaine du Sinémurien inférieur ([3]).

Coupe de la butte du château d'eau de Bizanet. — Elle montre une répartition stratigraphique semblable des débris d'Algues. On note cependant des apports quartzeux plus grossiers accompagnés de phénomènes de ravinement au mur des calcaires en petits bancs, où nous avons récolté un *Eoderoceratinæ* (détermination Mme Arnould-Saget) de la zone à *Echioceras raricostatum*.

Coupe du ruisseau de Cassie (route d'Albas à Fontjoncouse). — Les successions restent très proches de celles de Névian et Bizanet, soit de bas en haut, à partir du sommet des « calcaires oolithiques » :

— Calcaires massifs à patine claire, oolithiques, avec *Palæodasycladus* sp., « *Uragiella* » *liassica* Leb. Lem. (¹) (sur 1,50 m), puis plus détritiques avec Pentacrines, Brachiopodes, Serpules, petits Polypiers, *Terquemella* sp. (6 m);

— Calcaires en plaquettes (2 m) finement grumeleux... avec spicules uniaxes irréguliers, puis à débris d'Échinodermes, avec *Lingula tenera*, *Cristellaria minuta*, *Pseudoglandulina* sp. *Ophtalmidium orbiculare*;

— Calcaires en bancs de 30 cm, entrecoupés de calcite (13 m) avec petits galets de calcaire « silteux », et devenant finement gréseux vers le toit. Faciès échinodermiques avec *Lingulina* gr. *tenera* (formes G et H), *Cristellaria* cf. *pulchra* T;

— Calcaire en petits bancs peu marneux et siliceux à petits Ophtalmidiidés; Lagénidés du Pliensbachien basal.

PYRÉNÉES. — La présence de débris de Dasycladacées dans les calcaires oolithiques sinémuriens y a été reconnue en plusieurs secteurs.

— *Pays de Fenouillet : a.* route de Maury à Cucugnan, à l'Ouest du château de Quiribus, sous les calcaires lités et partiellement silicifiés avec Bélemnites et *Pecten priscus* var. *dieulafaiti* Dub. (*Terquemella*); *b.* gorges de Galamus, au-dessous des calcaires pliensbachiens de la bergerie du Frigoula masqués ici par les éboulis (*Palæodasycladus* sp.); *c.* route de Saint-Louis à Caudiès de Fenouillet (*Terquemella* et *Palæodasycladus*).

— *Pyrénées centrales :* coupe de Thèbe, au toit des calcaires rubanés, où les horizons oolithiques à débris abondants de *Palæodasycladus* sp. alternent avec des niveaux à *Favreina* sp.

— *Pyrénées basques :* coupes de Hosta et du pic Jarra : niveaux avec *Terquemella* situés au mur des horizons ayant fourni à Ahaxe, *Vermiceras tardecrescens* Hauer (²).

BORDURE ORIENTALE DE L'AQUITAINE. — Ces calcaires oolithiques ne forment plus une zone homogène. Ils alternent irrégulièrement, parfois à l'échelle centimétrique, avec des calcaires rubanés à Foraminifères chitino-arénacés.

— Dans la vallée de l'Aveyron, nous y notons, associée à des coprolithes, la présence de *Palæodasycladus* sp. dans un cortège de Lagénidés (*Lingulina* gr. *tenera* variété B., *L.* cf. *lanceolata*; « *Frondicularia* » *lignaria*, *Nodosaria* gr. *simplex*) indiquant un âge hettangien supérieur à Sinémurien; au mur des calcaires gréseux avec Pentacrines, Serpules pentagonales, ..., *Lingulina* gr. *tenera* (variétés G, H), *Cristellaria* gr. *prima* du Sinémurien terminal, et eux-mêmes relayés par des calcaires marneux ayant fourni *Uptonia jamesoni* à 15 m de la base.

— Dans la vallée du Lot, l'âge Sinémurien supérieur des calcaires gréseux n'est pas contredit par la présence de *Paltechioceras elecitum* Buck. remanié dans les calcaires marneux qui les surmontent (³).

Aquitaine centrale et orientale. — Parmi les nombreux forages ayant recoupé les calcaires oolithiques sinémuriens, ceux de Saint-Félix en Charente, de Carcans au Nord-Ouest de Bordeaux, de Lacquy près de Roquefort-des-Landes, de Mimizan au Sud de Parentis, et de Sainte-Suzanne dans la région de Lacq, témoignent d'une extension généralisée de la zone dite à *Palæodasycladus* sp. et *Terquemella*.

Conclusions. — Une zone à *Palæodasycladus* sp. et *Terquemella*, qui ne comporte aucune section sûre de *Palæodasycladus mediterraneus*, a été reconnue en de nombreux points de l'Aquitaine, accompagnant les calcaires oolithiques de G. Dubar dont l'âge sinémurien est maintenant établi par des associations de Lagénidés.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) G. Colom et Ph. Dufaure, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2617.

(2) G. Dubar, *Mém. Soc. géol. du Nord*, 9, 1925.

(3) *Mémoires du B. R. G. M.*, no 4, 1961.

(4) A. Combes, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 362-379.

(5) A. Lefavrais-Raymond, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1950, p. 147-148.

(*Laboratoire Compagnie Française des Pétroles, Bordeaux.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Expériences et observations concernant l'influence de la lumière solaire sur la production des composés flavoniques chez les végétaux.* Note (*) de M. **Chryssanthos Phouphas**, présentée par M. René Souèges.

Il existe des relations, qu'il s'agit de bien déterminer, entre la lumière solaire et la production des composés flavoniques chez les végétaux. Pour constater la présence de ces substances nous avons utilisé surtout la méthode de réduction employée par Willstætter [(11), (12)] et Shibata (10) ainsi que d'autres méthodes spéciales [Wilson (13), L. Hörhammer et R. Hänsel (3)].

Les résultats de nos recherches peuvent se résumer comme suit : Chez le Phanérogames que nous avons examinées, les composés flavoniques se produisent dans les parties périphériques qui sont exposées à la lumière; par contre, ils ne se trouvent pas dans les parties profondes où la lumière ne pénètre nullement. Nous avons par exemple constaté que la moelle des plantes Sureau, Figuier, Oléandre, Rosier, Mûrier, Guimauve, est dépourvue de composés flavoniques. D'autre part, les feuilles qui proviennent de graines se trouvant à l'obscurité sont jaunâtres et dépourvues de ces composés; exposées à la lumière elles verdissent et il s'ensuit une formation de telles substances.

Dans la partie aérienne de l'axe végétatif de Laitue, les feuilles les plus extérieures, qui se recourbent au-dessus du point végétatif, sont celles qui sont exposées à la lumière solaire; ces feuilles contiennent des composés flavoniques, tandis que les plus intérieures, celles qui ne sont pas exposées à la lumière, sont dépourvues de ces composés. L'influence que la lumière exerce sur la production des composés en question se trouve démontrée aussi par le fait suivant : Différentes espèces de Tulipes indigènes ou importées comme plantes ornementales, portent une tige florifère dont la partie, enfoncée en terre, dépourvue de chlorophylle, est de couleur blanche, tandis que la partie émergeante de la terre est de couleur verte. En examinant séparément ces deux parties, nous constatons que seule la partie exposée à la lumière contient des substances flavoniques.

Nous avons encore constaté l'absence de ces substances dans l'embryon et le tissu de réserve des semences, que nous avons examinés. Cette absence s'explique, d'après nous, par le fait que le tégument des semences et le péricarpe empêchent l'action de la lumière solaire sur l'embryon, action nécessaire pour la production des composés flavoniques. Tandis que l'embryon pleinement développé n'en contient pas, nous trouvons ces composés dans l'hypocotyle de la jeune plantule, qui se développe à la lumière et qui est souvent teintée de rouge, mais ils manquent également dans la radicelle qui se trouve dans la terre. Un autre fait remarquable

est que, chez plusieurs plantes complètement développées, les composés flavoniques manquent dans les racines; ce fait explique l'absence, dans ces mêmes organes, de pigments anthocyaniques dont les relations avec les composés flavoniques sont connues, surtout d'après les travaux de Willstætter (12) et de ces collaborateurs. Mais si l'on expose des racines à la lumière on voit se former, comme il a été d'ailleurs démontré par les travaux des Devaux (1), Dufour (2), Schell (6), Politis (5), des pigments anthocyaniques.

L'action de la lumière sur la production des anthocyanines est aussi mise en évidence lors de l'éclairement de fruits d'un seul côté, le pigment se formant alors dans la partie qui se trouve dans la direction de l'éclairement. Ce phénomène s'observe aussi souvent sur quelques tiges. L'influence de la lumière sur la production de composés flavoniques se manifeste également dans le fait observé par nous, à savoir que les bulbes de Tulipe, de Jacinthe, etc., qui, maintenus dans l'obscurité ne contiennent pas de ces composés, se mettent à en former quand ils sont exposés à la lumière.

Des observations analogues ont été faites par Mirande (4) sur la formation d'anthocyane sous l'influence de la lumière dans les écailles charnues des bulbes de certains Lis.

Il faut enfin ajouter que, suivant les observations de Shibata (7), les cellules de l'épiderme supérieur des feuilles contiennent une quantité de substances flavoniques plus grande que les cellules de l'épiderme inférieur et que les couches extérieures de cellules des fruits et d'autres organes végétaux contiennent autant de quantités supérieures de ces produits que les couches profondes. Ce même botaniste en collaboration avec Kishida et Nagai (10), étudiant surtout le rôle biologique de composés flavoniques, a voulu leur attribuer un rôle très important dans la protection du protoplasme par l'action nocive des rayons X qu'ils ont la propriété d'absorber. Cette hypothèse est basée sur les résultats que cet auteur a obtenus après les recherches faites sur les plantes alpines et tropicales [(8), (9)] qui poussent sous une lumière intense. Ces plantes sont toujours riches en composés flavoniques, à l'exception de celles qui sont protégées contre la forte insolation par une épaisse cuticule.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) H. DEVAUX, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 35, 1888, p. 305-308.
(2) L. DUFOUR, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 7e série, 5, 1887, p. 311-413.
(3) L. HORHAMMER et R. HANSEL, *Arch. Pharm.*, 58, 1953, p. 286-425.
(4) M. MIRANDE, *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 429 et 496.
(5) J. POLITIS, *Praktika de l'Académie d'Athènes*, 4, 1929, p. 19.
(6) J. SCHELL, *Justs. Bot. Jahresber.*, 5, 1877, p. 562.
(7) K. SHIBATA, *Bot. Mag.*, 29, 1915, p. 118-132.
(8) K. SHIBATA et M. KISHIDA, *Bot. Mag.*, 29, 1915, p. 301-308 et 316-322.
(9) K. SHIBATA et I. NAGAI, *Bot. Mag.*, 30, 1916, p. 149-178.
(10) K. SHIBATA, I. NAGAI et M. KISHIDA, *J. Biol. Chem.*, 28, 1916, p. 93-108.
(11) R. WILLSTÆTTER et A. E. EVEREST, *Ann. Chem.*, 401, 1913, p. 189.
(12) R. WILLSTÆTTER et H. MALLISON, *Sitz Ber. Akad. Wiss.*, 1914, p. 769-777.
(13) G. W. WILSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2303.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude comparée de l'action de différents inhibiteurs sur la respiration du Tabac sain et du Tabac parasité par le virus de la mosaïque du Tabac.* Note (*) de MM. **René Scalla** et **Claude Martin**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'influence exercée sur la respiration par différents inhibiteurs de la glycolyse et du cycle de Krebs a été étudiée comparativement chez le *Nicotiana Tabacum* sain et parasité par le virus de la mosaïque du Tabac. Les essais effectués montrent que les importances relatives de différentes voies du catabolisme des glucides varient en fonction du stade de la maladie.

D'une manière générale, les maladies parasitaires des végétaux provoquent une augmentation de la respiration chez la plante hôte. Les maladies à virus n'échappent pas à cette règle. On a depuis longtemps mis en évidence une stimulation de la respiration du végétal parasité, en étudiant des maladies aussi différentes que l'enroulement de la Pomme de Terre ou la mosaïque du Tabac. Dans le cas des maladies à virus du type « mosaïque », cette augmentation de l'intensité respiratoire est en relation avec un accroissement du catabolisme des glucides. Mais on ne peut citer à ce sujet que le travail de Solymosy et Farkas [1], qui ont mis en évidence une nette augmentation de l'activité de la glucose-6-phosphate déshydrogénase, chez le *Nicotiana Tabacum* var. « White Burley » infecté par la souche « para » du virus de la mosaïque du Tabac (V. M. T.). Nous avons, de notre côté, tenté d'étudier *in vivo*, et à l'aide d'inhibiteurs enzymatiques, les altérations subies par les voies du catabolisme des glucides dans le cas de l'infection virale systémique d'une plante (*N. Tabacum* var. Samsun infecté par le V. M. T.). Les mesures effectuées ont porté uniquement sur des feuilles directement inoculées.

Matériel et méthodes. — Le V. M. T. est inoculé mécaniquement à un certain nombre de feuilles adultes de Tabac, qui sont ensuite prélevées au fur et à mesure des besoins [2]. Les feuilles saines témoins sont « inoculées » avec de l'eau. Chaque mesure porte simultanément sur des tissus sains et des tissus malades. L'étude de l'action des différents inhibiteurs est effectuée suivant des méthodes classiques [3] : la consommation en oxygène est mesurée à l'appareil de Warburg, en utilisant 250 mg de rondelles de feuilles (poids frais), flottant sur du tampon phosphate M/15, pH 6, additionné ou non d'un inhibiteur enzymatique; les mesures sont précédées d'une incubation de 1 h destinée à assurer la pénétration de cet inhibiteur dans le tissu foliaire; elles portent en principe sur 2 h et sont effectuées à 25°C et à l'obscurité. Les résultats sont calculés en microlitres d'oxygène consommé par gramme de poids frais.

Résultats. — Nous avons étudié l'action exercée sur le QO_2 par le fluorure de sodium, l'acide iodoacétique et l'acide malonique.

Les figures 1, 2 et 3 représentent l'évolution, en fonction du temps qui suit l'inoculation du virus, du rapport

$$R = \frac{\text{Absorption d'oxygène par les feuilles virosées}}{\text{Absorption d'oxygène par les feuilles saines}} \times 100,$$

en l'absence et en présence d'inhibiteurs. L'emploi de malonate 0,1 M est rendu nécessaire par le fait qu'en concentration plus faible, ce composé n'exerce aucun effet sur l'absorption d'oxygène chez le Tabac ([4]).

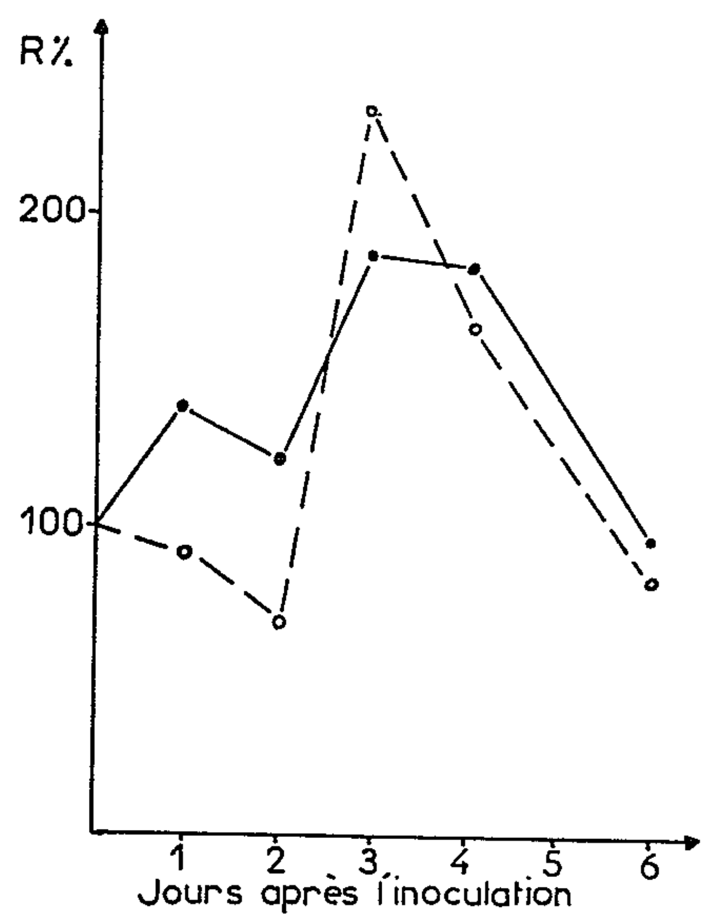


Fig. 1 : •——• pas d'inhibiteur
o— — —o fluorure de sodium 0,01 M

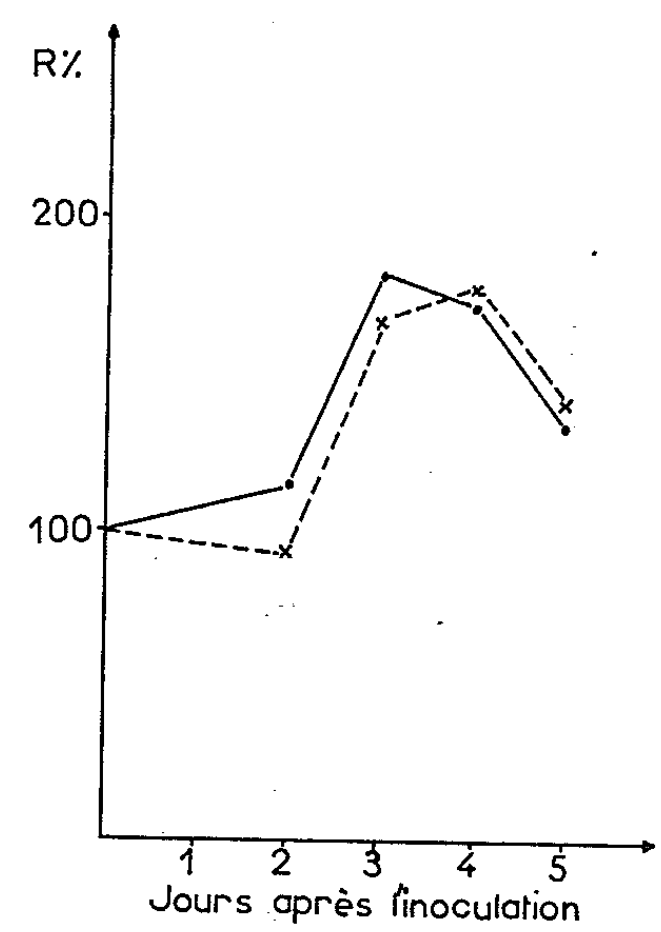


Fig. 2 : •——• pas d'inhibiteur
×- - - - -× iodoacétate 0,001 M

Discussion. — Les figures 1, 2 et 3 montrent que, dans les conditions expérimentales adoptées, la consommation en oxygène, en l'absence d'inhibiteur, d'une feuille inoculée avec du V. M. T. devient au bout de 3 jours nettement supérieure à celle d'une feuille saine, et passe par un maximum 4 ou 5 jours après l'inoculation ; elle revient ensuite à une valeur voisine de la normale. Nous avons observé également un deuxième maximum de la courbe une dizaine de jours après le début de l'infection. En présence des trois inhibiteurs utilisés, la consommation en oxygène des feuilles malades est d'abord, pendant 1 ou 2 jours, légèrement plus faible que celle des feuilles saines; elle est ensuite stimulée pendant 3 ou 4 jours, et cette augmentation (toujours par rapport à la respiration des plantes saines) est supérieure à celle qu'on observe en l'absence d'inhibiteur. On retrouve, en présence de FNa et d'iodoacétate, le deuxième maximum cité plus haut; dans ces conditions également, la stimulation de la consommation d'oxygène en présence de FNa est plus forte que celle mesurée en l'absence d'inhibiteur; mais cette différence est beaucoup moins nette en présence d'iodoacétate : ainsi, par exemple, 10 jours après l'inoculation, la consommation en oxygène de feuilles inoculées a été trouvée égale à 192 % de celle de

feuilles saines ; en présence de FNa : 239 % ; en présence d'iodoacétate : 196 %.

Nous avons également comparé, en présence et en l'absence de FNa, la consommation en oxygène de demi-feuilles de Tabac témoins à celle des demi-feuilles correspondantes inoculées avec du V. M. T. (pendant la période comprise entre l'inoculation et la mesure du QO_2, elles étaient placées dans des boîtes de Pétri et soumises à l'alternance journalière normale d'éclai-

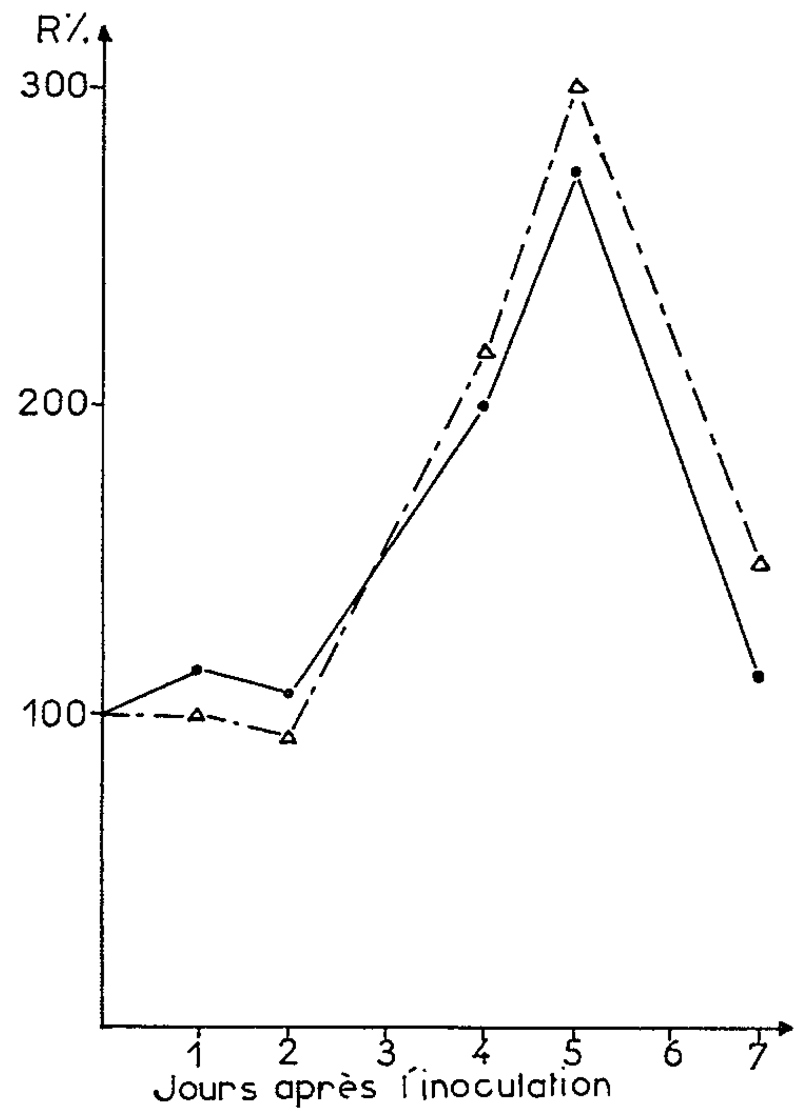


Fig. 3 : •——• pas d'inhibiteur
△– – –△ malonate 0,1 M

rement et d'obscurité). Au cours des trois expériences effectuées, nous avons noté que le rapport

$$\frac{\text{Consommation d'oxygène en présence de FNa}}{\text{Consommation d'oxygène en l'absence d'inhibiteur}},$$

est tout d'abord (1 jour après l'inoculation) plus faible chez les tissus malades que chez les tissus sains ; 3 jours après l'inoculation, au contraire ce rapport est plus élevé chez les demi-feuilles malades. Ces observations (*voir* le tableau I) sont donc en accord avec les résultats précédents.

TABLEAU I.

$$\frac{\text{Consommation d'oxygène en présence de FNa}}{\text{Consommation d'oxygène en l'absence d'inhibiteur}} \times 100.$$

	Essai I.		Essai II.		Essai III.	
Nombre de jours après l'inoculation...	1.	3.	1.	3.	1.	3.
Demi-feuilles saines	92 %	72 %	46,5 %	57 %	36 %	52 %
Demi-feuilles malades	75	92	34	64,5	33	64,5

La concordance des résultats obtenus, avec les trois inhibiteurs utilisés, pendant les 5 ou 6 jours qui suivent l'inoculation, semble indiquer qu'ils agissent, au moins partiellement, sur un même ensemble de voies métaboliques, à savoir la glycolyse et le cycle de Krebs (l'iodoacétate inhibant la triose phosphate-déshydrogénase ; le FNa : l'énolase, et le malonate : la succinodéshydrogénase). A moins qu'on ne soit en présence de changements complexes de la perméabilité cellulaire, on peut avancer l'hypothèse que, dans une feuille de Tabac inoculée avec du V. M. T., la glycolyse est tout d'abord stimulée, mais qu'ensuite une autre voie métabolique devient prépondérante dans le catabolisme des glucides. Il est possible et même vraisemblable qu'il s'agisse de la voie des pentoses; on sait en effet (5) que les Tabacs atteints de mosaïque contiennent davantage de composés phénoliques que les Tabacs sains et que le métabolisme des composés flavoniques y est altéré ; or, certains intermédiaires du cycle des pentoses jouent un rôle fondamental dans la biosynthèse de ces produits. Des études en cours nous permettront de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse que nous avançons.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

(1) F. Solymosy et G. L. Farkas, *Nature*, 195, 1962, p. 835.

(2) Nous avons obtenu des résultats identiques en utilisant une plante intacte pour chaque essai.

(3) J. M. Daly, R. M. Sayre et J. H. Pazur, *Plant Physiology*, 32, 1957, p. 44-48.

(4) H. B. Vickery et J. K. Palmer, *J. Biol. Chem.*, 225, 1957, p. 629-640.

(5) C. Martin, *Thèse*, Paris, 1958.

(Laboratoire de Biochimie et Physiologie comparées I. N. R. A., 7, rue Sully, Dijon.)

GÉNÉTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Génétique de la résistance au 5-fluorouracile chez la levure.* Note (*) de M. **François Lacroute**, présenté par M. Roger Gautheret.

Un analogue de l'uracile, le 5-fluorouracile, a été utilisé pour sélectionner des mutants résistants chez la levure. L'étude génétique de ces mutants a montré qu'ils se répartissaient en quatre loci indépendants. La comparaison des seuils de résistance des diploïdes homozygotes mutants avec ceux des diploïdes hétérozygotes précise les relations de dominance. Un des quatre loci de résistance est allèle d'un gène entraînant une exigence pour l'uracile.

En vue d'obtenir des mutants modifiés dans la régulation de la biosynthèse de l'uracile, j'ai utilisé un analogue structural de ce dernier, le 5-fluorouracile (5-FU). On sait que le 5-FU inhibe la croissance cellulaire [1] et que chez une levure, *Candida utilis*, l'inhibition résulte surtout de l'incorporation du 5-FU dans le RNA à la place de l'uracile [2]. J'ai trouvé que le 5-FU inhibait entièrement la croissance des souches sauvages de *Saccharomyces cerevisiæ* à des concentrations supérieures ou égales à 5.10^{-6} M.

En étalant de la levure sauvage sur du milieu solide contenant du 5-FU, il est facile de sélectionner des clones résistants. En partant d'une levure haploïde FL 18-1 D ($a\rho^+$) j'ai obtenu 18 mutants résistants à des seuils de concentration variés du 5-FU. Sur ces 18, 15 ont été obtenus à la suite de l'action mutagène de l'acide nitreux, deux à la suite de l'action mutagène des rayons ultraviolets et un a été obtenu spontanément. Je me suis assuré que chaque mutant résistant provenait d'un événement génétique indépendant. La grande majorité de ces souches se sont révélées être des « petites » cytoplasmiques [3]. Ceci est compréhensible puisqu'on sait que le 5-FU induit avec une grande efficacité la mutation $\rho^+ \rightarrow \rho^-$ [[4], [5]].

Le phénotype de résistance au 5-FU est stable en multiplication végétative et n'est pas lié au caractère ρ^-. En effet, chaque souche résistante a été croisée avec une souche sauvage sensible ρ^+ et dans chacun des cas une ségrégation monogénique 2 : 2 pour le caractère de résistance a été obtenue, toutes les spores étant ρ^+.

La première question qui se posait était de savoir sur combien de loci se répartissaient les 18 gènes de résistance. Pour y répondre, j'ai effectué un certain nombre de croisements mutant par mutant dont les résultats sont consignés dans le tableau I. Dans chaque croisement de ce type les spores issues de tétrades ont été éprouvées pour leur sensibilité ou leur résistance au 5-FU. Les cases de la partie supérieure droite de ce tableau représentent chacune un croisement : on y a porté au numérateur le nombre de recombinants sensibles, donc sauvages, et au dénominateur le nombre total des spores éprouvées. On voit qu'on a ainsi obtenu quatre loci génétiquement indépendants entre eux. En effet, dans la partie inférieure

TABLEAU I.

	FU^r_{1-1}	FU^r_{1-2}	FU^r_{1-3}	FU^r_{1-4}	FU^r_{1-5}	FU^r_{2-1}	FU^r_{2-2}	FU^r_{2-3}	FU^r_{2-4}	FU^r_{2-5}	FU^r_{3-1}	FU^r_{3-2}	FU^r_{3-3}	FU^r_{3-4}	FU^r_{4-1}	FU^r_{4-2}	FU^r_{4-3}	FU^r_{4-4}	gène	
FU^r_{1-1}				$\frac{0}{40}$	$\frac{0}{50}$		$\frac{5}{33}$				$\frac{-8}{32}$								FU^r_{1-1}	
FU^r_{1-2}				$\frac{0}{26}$			$\frac{2}{24}$												FU^r_{1-2}	
FU^r_{1-3}	$\frac{0}{149}$			$\frac{0}{33}$			$\frac{7}{32}$												FU^r_{1-3}	Locus FU^r_1
FU^r_{1-4}							$\frac{10}{33}$												FU^r_{1-4}	
FU^r_{1-5}						$\frac{6}{36}$				$\frac{3}{12}$	$\frac{11}{48}$	$\frac{11}{46}$	$\frac{13}{46}$	$\frac{4}{12}$	$\frac{6}{32}$	$\frac{13}{42}$		$\frac{9}{48}$	FU^r_{1-5}	
FU^r_{2-1}							$\frac{0}{36}$				$\frac{4}{15}$				$\frac{6}{19}$				FU^r_{2-1}	
FU^r_{2-2}								$\frac{0}{28}$	$\frac{0}{34}$	$\frac{0}{48}$		$\frac{10}{34}$	$\frac{13}{37}$	$\frac{5}{12}$		$\frac{11}{41}$	$\frac{7}{29}$	$\frac{9}{26}$	FU^r_{2-2}	Locus FU^r_2
FU^r_{2-3}	$\frac{33}{170}$					$\frac{0}{146}$													FU^r_{2-3}	
FU^r_{2-4}																			FU^r_{2-4}	
FU^r_{2-5}											$\frac{4}{12}$				$\frac{5}{12}$				FU^r_{2-5}	
FU^r_{3-1}												$\frac{0}{24}$	$\frac{0}{34}$	$\frac{0}{20}$	$\frac{10}{41}$	$\frac{7}{23}$		$\frac{16}{47}$	FU^r_{3-1}	
FU^r_{3-2}	$\frac{47}{184}$					$\frac{36}{110}$					$\frac{0}{78}$								FU^r_{3-2}	Locus FU^r_3
FU^r_{3-3}																			FU^r_{3-3}	
FU^r_{3-4}															$\frac{4}{12}$				FU^r_{3-4}	
FU^r_{4-1}																$\frac{0}{84}$		$\frac{0}{44}$	FU^r_{4-1}	
FU^r_{4-2}	$\frac{28}{122}$					$\frac{38}{127}$					$\frac{37}{123}$				$\frac{0}{161}$		$\frac{0}{33}$		FU^r_{4-2}	Locus FU^r_4
FU^r_{4-3}																			FU^r_{4-3}	
FU^r_{4-4}																			FU^r_{4-4}	

gauche du tableau, le pourcentage de spores sauvages n'est jamais significativement différent de 25 % (valeur prévue dans le cas de deux gènes indépendants) lorsque le croisement implique deux gènes appartenant à des loci différents. Par contre, lorsque le croisement implique deux gènes appartenant au même locus, il n'y a jamais apparition de spores sauvages. Le nombre de spores analysées dans chaque croisement étant relativement faible, il se peut qu'on ait classé dans le même locus des gènes séparés par quelques unités de recombinaison. Il est cependant clair que l'homogénéité des résultats obtenus dans les croisements inter-loci comparée à l'homogénéité de ceux fournis par les croisements intra-locus diminue la portée de cette restriction. Les 18 gènes de résistance se répartissent de manière sensiblement égale dans les quatre loci.

TABLEAU II.

Seuils de résistance des mutants.

	Sauvage.	FU^r_{1-1}.	FU^r_{1-5}.	FU^r_{2-2}.	FU^r_{3-1}.	FU^r_{3-4}.	FU^r_{4-1}.
Diploïde homozygote..	3.10^{-6}M	$\geqslant 10^{-3}$M	10^{-3}M	10^{-3}M	10^{-3}M	$>10^{-3}$M	10^{-4}M
Diploïde hétérozygote.	–	3.10^{-5}M	10^{-4}M	10^{-4}M	10^{-4}M	10^{-3}M	10^{-5}M
Haploïdes...........	3.10^{-6}M	$\geqslant 10^{-3}$M	10^{-3}M	10^{-3}M	10^{-3}M	$>10^{-3}$M	10^{-4}M

La concentration de 5-FU indiquée correspond à celle sur laquelle la souche ne peut plus croître.

Les relations de dominance de tous les gènes mutés avec leur allèle sauvage ont été déterminées en comparant la résistance des diploïdes homozygotes pour le gène de résistance avec celle des diploïdes hétérozygotes. Cette résistance a été mesurée en faisant pousser ces souches sur une gamme de concentrations croissantes de 5-FU. Les résultats pour quelques souches, choisies dans chaque locus, sont consignés dans le tableau II. On voit que le seuil de résistance d'une souche diploïde homozygote pour le gène muté est le même que celui de la souche haploïde mutée alors que le diploïde hétérozygote présente toujours un seuil de résistance inférieur, mais néanmoins supérieur à celui de la souche sauvage. Tous les gènes sont, par conséquent, partiellement dominants. Notons cependant qu'on trouve au même locus des allèles ayant des degrés de résistance différents, par exemple FU^r_{1-1} et FU^r_{1-5} ou FU^r_{3-1} et FU^r_{3-4}. De même, et cela nous paraît intéressant pour l'étude ultérieure, on trouve au locus FU^r_1 deux allèles dont les rapports de dominance avec l'allèle sauvage sont très inégaux : FU^r_{1-1} est presque récessif alors que FU^r_{1-5} est presque dominant. Une mesure plus quantitative du degré de résistance permettra de mieux préciser ce point ([6]).

Il restait à savoir s'il y avait des relations d'allélisme entre les quatre loci de résistance au 5-FU ainsi définis et les quatre loci connus conduisant, chez la levure, à une exigence de l'uracile ([7]). J'ai donc croisé entre elles ces deux classes de mutants et trouvé que le locus FU^r_2 était allèle du

locus ur_2. En effet, après sporulation du diploïde $FU^r_{2\text{-}2} \times ur_2$, on n'a obtenu aucun recombinant sauvage sur 85 spores analysées. Aucun des trois autres loci de résistance au 5-FU n'est allèle d'un locus d'exigence pour l'uracile ([8]).

(*) Séance du 25 novembre 1963.

([1]) J. HOROWITZ, J. J. SAUKKONEN et F. CHARGAFF, *Biochim. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 223.

([2]) E. S. KEMPNER, *Biochim. Biophys. Acta*, 53, 1961, p. 111-122.

([3]) B. EPHRUSSI, *Nucleo-cytoplasmic Relations in Microorganisms*, London, Oxford University Press, 1953.

([4]) E. MOUSTACCHI et H. MARCOVICH, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5646.

([5]) F. LACROUTE et P. SLONIMSKI, *Biochem. Biophys. Research Communications* (sous presse).

([6]) F. LACROUTE et P. SLONIMSKI, *Comptes rendus*, 257, 1963.

([7]) *Carbondale Yeast Genetics Conference, Microbial Genetics Bulletin*, supplément n° 19, 1961.

([8]) Ce travail a bénéficié de l'aide de la Fondation Rockefeller au laboratoire de Génétique physiologique.

(*Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Recherches préliminaires sur la topographie du facteur hypothalamique contrôlant la fonction gonadostimulante* B *préhypophysaire chez le Cobaye.* Note (*) de MM. **Julien Barry**, **Michel Dautrevaux**, **Gérard Lefranc** et **Jean-Claude Fourlinnie**, présentée par M. Robert Courrier.

L'extrait acide d'hypothalamus latéral de cobayes mâles castrés depuis 27 à 28 h provoque, en injection intrapéritonéale, une déplétion notable de l'acide ascorbique ovarien de rattes de souche Wistar préparées pour le test de Parlow. L'extrait acide d'hypothalamus médian, préparé et injecté dans les mêmes conditions, ne semble pas entraîner de modifications significatives de l'acide ascorbique ovarien. Ces résultats sont conformes à l'hypothèse d'une intervention des cellules du noyau hypothalamique latérodorsal interstitiel du Cobaye dans l'élaboration du neurotransmetteur hypothalamique contrôlant la fonction gonadostimulante B préhypophysaire.

Les observations rapportées ci-après se situent dans le prolongement de nos travaux antérieurs sur l'histophysiologie du noyau hypothalamique latérodorsal interstitiel du cobaye [(1)-(4)] et sur les conditions d'emploi du test de Parlow pour la détection des substances à activités LH ou LH-libératrices [(5), (6)].

Matériel et techniques d'étude. — 1° Les dosages d'acide ascorbique ovarien ont été faits selon la technique de Mindlin et Butler (7) sur des rattes de souche Wistar (8), préparées pour le test de Parlow (9), conformément aux indications récentes de Courrier et coll. (10) et de Sakiz et Guillemin (11). Ces rattes, âgées de 21 jours environ, ont reçu une première injection intramusculaire de 50 U. I. de gonadotropine sérique puis, 48 h plus tard, une seconde injection identique, enfin 50 h après une troisième injection intramusculaire de gonadotropine chorionique humaine (12). Les dosages ont été pratiqués 8 jours après la dernière injection, les animaux pesant alors une cinquantaine de grammes.

Les ovaires gauches ont été prélevés par voie lombaire sous anesthésie légère à l'éther et disséqués soigneusement, sous contrôle à la loupe binoculaire.

Les incisions ont été refermées en un seul plan avec des agrafes de Michel et leur surface badigeonnée avec une solution de collodion dans l'alcool-éther.

Chaque intervention individuelle, pratiquée par deux opérateurs, a duré environ 6 mn, depuis le début de l'anesthésie jusqu'à la remise de l'animal dans sa cage, éventuellement après injection intrapéritonéale de standard LH ou d'extrait d'hypothalamus.

Les ovaires droits ont été prélevés 2 h plus tard [(13), (14)] selon le même protocole. Les broyages ont été faits avec l'appareil de Potter-Elvejehm, avec piston en teflon, dans une solution d'acide métaphosphorique à 5 %. Les

mesures des taux d'acide ascorbique (après dilution finale dans 20 ml pour chaque ovaire) ont été faites par enregistrement graphique automatique avec l' « Auto-Analyzer Technicon », les déterminations spectrophotométriques étant effectuées avec un filtre de 520 mμ. *Avant et après* chaque série expérimentale il a été procédé à l'enregistrement des tracés relatifs à des solutions étalons d'acide ascorbique pur cristallisé (à 1, 2, 3 et 5 μg/ml), préparées extemporanément, ceci afin de déceler les déplacements éventuels de la ligne de base servant de référence ou les irrégularités accidentelles qui auraient pu être introduites dans les mesures par un défaut de fonctionnement momentané des instruments.

Analyse statistique des séries expérimentales 1 (témoins) et 2 (animaux injectés d'extrait d'hypothalamus latéral).

	X_1.	Y_1.	X_2.	Y_2.	X_3.	Y_3.
1..........	126	111,9	139	51,4	111	35,8
2..........	72,5	42,7	72	24,8	70	22,0
3..........	89,5	68,6	71	32,6	98	25,0
4..........	87,5	57,9	90	57,6	90	36,4
5..........	106,0	55,8	118	64,4	104	41,4
6..........	102,5	78,4	101	65,8	107	54,4
7..........	131,5	88,6	77	19,2	71	20,6
8..........	63,5	43,1	139	83,6	136	60,8
9..........	106,5	42,7	64	0	73	3,0
10..........	40,0	9,9	95	79,6	71	59,4

X, poids de l'ovaire; Y, teneur en acide ascorbique; X_1 et Y_1, somme pour les ovaires gauche et droit des témoins (statistiquement homogènes); X_2, Y_2, pour les ovaires gauches et X_3, Y_3, pour les ovaires droits des animaux de la série 2.

Analyse de la covariance.

Source de variation	DL.	Sx^2.	Sy^2.	Sxy.	Estimation d'erreur. $Sy - \frac{(Sxy)^2}{Sx^2}$.	DL.	Carré moyen.
Total........	29	18 496,54	20 280,566	13 310,34	10 701,25	28	–
Traitement...	2	96,52	2 913, 70	— 66,63	–	–	–
Erreur.......	26	18 398,02	17 366, 86	13 376,97	7 640,63	26	293,87
					3 060,62	2	1 530,31

$F = 5,22$, $P = 0,05$.

Analyse statistique faite par M. K. Han, chargé de Recherches au C. N. R. S.

2° Les fragments d'hypothalamus ont été prélevés chez 20 cobayes mâles adultes, castrés bilatéralement depuis 27 à 28 h, c'est-à-dire présumés présentant une charge glandulaire maximale au niveau de leurs noyaux hypothalamiques latérodorsaux interstitiels [4]. Les animaux ont été décapités après anesthésie profonde à l'éther et les cerveaux disséqués très rapidement, en sorte que tous les hypothalamus (comprenant également la région ventrale du thalamus et la capsule interne) ont été entre-

posés à la chambre froide à — 20°C dans les 3 à 4 mn suivant la décapitation. Nous avons ensuite, dans la chambre froide, divisé chaque hypothalamus en un fragment médian (large de 2 mm environ au total) et en deux fragments latéraux. Nous avons stocké séparément les fragments latéraux et les fragments médians qui ont été conservés en chambre froide à — 20°C jusqu'à la préparation des extraits (24 à 48 h environ). Ces derniers ont été réalisés par broyage avec l'appareil de Potter-Elvejehm dans une solution de HCl, N/10 NaCl, 0,9 % puis centrifugés 20 mn à 6 000 t/mn, à + 4°C, dans une centrifugeuse M. S. E. type « International Centrifuge ». Les extraits d'hypothalamus latéral ou médian (d'un volume total de 4 ml environ pour chaque région) ont été injectés, en intrapéritonéale, à la dose de 4/10 ml par animal, à l'aide d'une seringue à insuline graduée en 1/40 ml.

Résultats expérimentaux. — Nous avons procédé à quatre séries de mesures :

1° Chez 10 rattes témoins (*cf.* tableau);

2° Chez 10 rattes ayant reçu respectivement 10 μg ou 5 μg I. P. de standard LH [15];

3° Chez 10 rattes ayant reçu en I. P. 4/10 ml d'extrait acide d'hypothalamus latéral (soit deux hypothalamus latéraux de cobaye par ratte) (*cf.* tableau);

4° Chez 10 rattes ayant reçu en I. P. 4/10 ml d'extrait acide d'hypothalamus médian.

Les résultats de ces mesures montrent l'homogénéité des valeurs observées chez les témoins, l'existence d'une déplétion statistiquement significative de la teneur en acide ascorbique ovarien après injections de standard LH ou d'extrait acide d'hypothalamus latéral et l'absence d'effet significatif des extraits acides d'hypothalamus médian. Ces résultats, que nous nous proposons de rapporter ultérieurement de façon plus complète et, surtout, de confirmer par de nouvelles expériences, concordent avec l'hypothèse, formulée précédemment, d'une intervention des cellules du noyau hypothalamique latérodorsal interstitiel du cobaye dans l'élaboration du neurotransmetteur contrôlant la fonction gonadostimulante B préhypophysaire.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) J. Barry et J. Léonardelli, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 747.

(2) J. Barry et J. F. Torre, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4366.

(3) J. Barry et M. Mazzuca, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2835.

(4) J. Barry, J. Léonardelli, G. Lefranc, M. Mazzuca et J. F. Torre, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1370.

(5) J. Barry, Chr. Girod et G. Lefranc, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 56.

(6) J. Barry, Chr. Girod et G. Lefranc, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 556.

(7) R. L. Mindlin et A. M. Butler, *J. Biol. Chem.*, 122, 1937, p. 673.

(8) Élevage Duterme, Condé-sur-Huisne (Orne).

(9) A. F. Parlow, *Feder. Proc.*, 17, 1958, p. 402.

(10) R. Courrier, R. Guillemin, M. Jutisz, E. Sakiz et M. Aschheim, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 912.

(11) E. Sakiz et R. Guillemin, *Endocrinology*, 72, 1963, p. 804.

(12) Les Laboratoires de l'Endopancrine ont bien voulu nous adresser les quantités d'hormones nécessaires à nos expériences.

(13) G. Guiliani, L. Martini, A. Pécile et M. Fochi, *Acta Endocr.*, 38, 1961, p. 1.

(14) R. A. Gorski et A. Barraclough, *Endocrinology*, 39, 1962, p. 13.

(15) L' « Endocrinology study section » du N. I. H. nous a adressé une importante quantité de standard LH préparé au National Institute of Health, Bethesda, Maryland (U. S. A.).

(*Laboratoire d'Histologie II*
et *Laboratoire de Biochimie, Faculté de Médecine, Lille.*)

NUTRITION. — *Sur les origines possibles des lipides du lait chez la Truie : influence comparée de différents régimes alimentaires* (1). Note (*) de M. **Emmanuel Salmon-Legagneur**, présentée par M. Robert Courrier.

La composition en acides gras du lait de Truie peut être simultanément modifiée par la distribution d'une huile insaturée pendant la gestation et d'une graisse saturée pendant la lactation. Cette influence des lipides alimentaires paraît s'exercer aux dépens de la lipogenèse glucidique.

Dans une Note précédente (2), nous avions montré que la teneur du lait de Truie en acide linoléique pouvait être considérablement augmentée en distribuant à l'animal une quantité importante d'huile de maïs soit au cours de la gestation, soit pendant la lactation. Ceci indiquait une double origine possible pour certains acides gras insaturés du lait : les triglycérides des tissus de réserve, ou ceux du régime alimentaire.

Il importait toutefois de préciser ces phénomènes et de voir s'ils s'étendaient à des acides gras de types différents et en particulier aux acides gras saturés à chaîne moyenne.

A cet effet, nous avons entrepris une expérience portant sur la comparaison de régimes enrichis respectivement en acide laurique et en acide linoléique par incorporation de 8 % d'huile de coprah (contenant 44 % d'acide laurique), ou de 8 % d'huile de maïs (contenant 46 % d'acide linoléique). Trois lots de 10 truies primipares Yorkshire Large White d'un poids moyen de 140 kg étaient constitués et soumis pendant la gestation à un même régime volontairement limité pour éviter un engraissement excessif. Pendant la lactation, le régime était plus large et comportait de l'huile de coprah ou de l'amidon.

Le dispositif général de l'expérience était le suivant :

Lot.	Gestation.	Lactation.
M-C	Aliment huile de maïs	Aliment huile de coprah
M-A	» » »	» amidon
C-A	» » coprah	» »

Pour chaque période, les apports azotés, énergétiques et minéraux étaient les mêmes dans les trois lots.

Les acides gras des tissus adipeux et de huit prélèvements de lait par truie étaient dosés par chromatographie en phase gazeuse (Aerograph 350 B, DEGS, 20 %, 200°C).

Tissu adipeux sous-cutané. — Malgré une augmentation importante du poids vif des truies au cours de la gestation (gain net à la parturition, 32-39 % du poids initial), l'accroissement du tissu adipeux reste faible dans les trois groupes (4-11 %).

Le tableau I rapporte la constitution en acides gras des triglycérides de réserve. L'ingestion d'huile de maïs a pour effet une augmentation importante de l'acide linoléique compensée par une diminution correspondante des acides en C_{16} et C_{18}. L'ingestion d'huile de coprah élève les teneurs des acides en C_{12} et C_{14}, augmentation légère en valeur absolue, mais plus importante en valeur relative, réalisée aussi au détriment des acides en C_{16} et C_{18}.

TABLEAU I.

Évolution de la répartition des acides gras du tissu adipeux en fonction du régime et du stade physiologique (% des esters méthyliques).

Stades Physiologiques...	Accouplement.	Parturition.		Fin lactation.		
Régimes.....	Pré-expérimental.	M.	C.	MC.	MA.	CA.
Acides gras :						
C_8-C_{10}	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2
C_{12}	0,3	0,4	1,2	0,3	0,4	0,9
C_{14}	1,6	1,4	3,9	1,6	1,7	3,8
C_{14}=1	0,1	0,2	0,1	0,5	0,1	0,2
C_{16}	25,3	22,2	23,9	22,2	22,6	25,1
C_{16}=1	3,7	2,6	3,8	2,9	3,1	3,9
C_{17}	0,4	0,4	0,7	0,4	0,4	0,5
C_{16}=2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,8	0,2
C_{18}	12,4	10,8	11,6	10,9	10,8	11,3
C_{18}=1	44,6	43,1	42,2	43,5	43,8	43,5
C_{18}=2	8,2	14,1	8,1	12,9	13,7	7,7
C_{18}=3	1,7	2,6	2,4	2,3	1,7	1,2
C_{20}-C_{22}	1,2	1,2	1,4	1,6	0,9	1,1

Au cours de la lactation, la mobilisation des dissus adipeux est nette dans les trois lots (13 à 20 % de l'épaisseur initiale) mais, quel que soit le régime, elle ne semble apporter aucune modification de la composition des dépôts après la parturition. Tout porte à croire que dans nos conditions cette mobilisation se fait à la même vitesse et dans un même rapport pour l'ensemble des acides gras des dépôts et non d'une façon préférentielle. Par ailleurs, la nature des graisses ingérées pendant la lactation ne semble pas avoir d'influence sur la composition des dépôts ([2]).

Productions laitières. — Les quantités de lait produites par les truies des trois lots sont du même ordre. Par contre, on relève des différences importantes dans la composition moyenne des laits (tableau II).

Comme au cours d'expériences antérieures avec différentes graisses [([2]), ([3])], on remarque tout d'abord que la teneur du lait en lipides totaux est plus élevée (+ 18 %) dans le lot M-C qui reçoit de l'huile de coprah pendant la lactation. Ceci constitue donc une confirmation de la meilleure efficacité des calories lipidiques pour l'élaboration des lipides du lait de Truie.

TABLEAU II.

Compositions moyennes du lait chez des truies recevant différents régimes lipidiques.

		Lots.		
		MC.	MA.	CA.
Constituants principaux (g % lait).	Eau	79,93	80,89	80,93
	Lipides totaux	8,03	6,85	6,96
	Matière azotée	5,70	5,79	5,77
	Lactose	5,38	5,55	5,33
	Minéraux	0,97	0,94	0,98
Répartition des acides gras (% des esters méthyliques).	C_8-C_{10}	0,5	0,5	0,5
	C_{12}	6,3	0,9	1,2
	C_{14}	7,6	3,8	4,3
	$C_{14}=1$	0,8	0,5	0,6
	C_{16}	27,8	30,4	31,7
	$C_{16}=1$	8,4	9,8	10,0
	C_{17}	0,4	0,5	0,7
	$C_{16}=2$	0,4	0,4	0,5
	C_{18}	4,5	4,8	5,0
	$C_{18}=1$	32,3	37,1	36,9
	$C_{18}=2$	8,6	8,6	6,2
	$C_{18}=3$	0,9	1,0	1,1
	C_{20}-C_{22}	1,5	1,5	1,2

Par ailleurs, les laits du lot M-C se distinguent essentiellement par leur teneur élevée en acides gras C_{12} et C_{14}, ce qui est une preuve de l'utilisation directe de l'acide laurique du régime par la mamelle. On remarque également que la teneur en acide $C_{18} = 2$ est plus élevée dans les lots M-C et M-A que dans le lot C-A, ce qui confirme le transfert de cet acide gras à partir des tissus de réserve. De même, on observe dans les laits du lot C-A une tendance à l'enrichissement en acides C_{12} et C_{14}, mais celle-ci est peu importante du fait du faible stockage de ces acides au cours de la gestation.

La part relative des différentes origines des lipides du lait peut se déduire de l'évolution de la composition du lait en acides gras au cours de la lactation : dans le lot M-C, la teneur en acide C_{12} croît de 1,6 à 8,6 % du début à la fin de la lactation, ce qui indique que la participation des graisses alimentaires s'intensifie avec le temps. Dans le lot M-A c'est au contraire l'acide C_{16} qui augmente de 26,4 à 30,5 %, alors que la teneur en acide $C_{18} = 2$ diminue légèrement : ce fait prouve une augmentation des synthèses à partir des glucides et une diminution de la participation des lipides corporels. Ces phénomènes sont à rapprocher des observations faites par d'autres auteurs [4] chez la Femme.

Conclusions. — Cette expérience confirme l'existence des différentes origines endogènes et exogènes des lipides du lait chez la Truie.

Elle fait apparaître de légères différences dans le métabolisme des différents acides gras au cours de la reproduction : les acides gras à chaîne moyenne paraissent moins facilement fixés dans l'organisme au cours de la gestation que les acides polyinsaturés et ne se retrouvent dans le lait que s'ils sont distribués dans la ration de lactation. Au cours de la lactation, on observe une utilisation préférentielle et croissante des lipides du régime pour l'élaboration des lipides du lait qui compense un ralentissement de la mobilisation des lipides corporels; lorsque la ration ne contient pas de lipides, c'est au contraire le taux des acides gras de synthèse qui paraît s'accroître dans le lait.

(*) Séance du 25 novembre 1963.

(1) Avec la collaboration de MM. J. Rettagliati et M. Guichard et de Mlles Hélène Moutel et Huguette Dewulf.

(2) E. Salmon-Legagneur, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1372.

(3) E. Salmon-Legagneur, *Ann. Zootechn.*, 11, 1962, p. 295.

(4) W. Insul, J. Hirsch, T. James et E. Ahrens, *J. Clin. Investig.*, 38, 1959, p. 443.

(*Station de Recherches sur l'Élevage des Porcs, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

GÉNÉTIQUE. — *Transduction spécifique du marqueur biotine par le bactériophage* λ [1]. Note (*) de M. **Élie L. Wollman**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Le bactériophage λ est capable de transduire le gène bio^+ situé entre les gènes gal^+ et le site chromosomique du prophage λ. Alors que les particules λ gal ne transduisent pas le caractère bio^+ et sont défectives, les particules λ bio^+ ne transduisent pas les gènes gal^+ et ne sont pas défectives.

Le bactériophage tempéré λ est, à l'état de prophage, localisé sur le chromosome bactérien au voisinage des déterminants génétiques de l'utilisation du galactose [2]. Après induction par la lumière ultraviolette de bactéries *Escherichia coli* K 12 (λ), une petite fraction des bactériophages produits est capable de transduire les déterminants génétiques de l'utilisation du galactose [3]. Ces bactériophages transducteurs sont défectifs (λ dg) : une partie de leur génome est remplacée par du matériel génétique bactérien [4].

Une analyse génétique de la région du chromosome bactérien où le prophage λ est localisé a été réalisée [5]. Elle a montré qu'un gène gouvernant la biosynthèse de la biotine est situé entre les marqueurs gal et le prophage λ. Cependant aucun des phages transducteurs des gènes gal qui ont été examinés ne transduit simultanément le gène biotine (bio^+) [6].

On a recherché si le bactériophage λ pouvait cependant transduire le caractère biotine. Des bactéries *E. coli* Kl 2 (λ) ont été induites par la lumière ultraviolette et l'on a recherché la présence, dans de tels lysats, de phages λ capables de transduire le caractère bio^+ à des bactéries non lysogènes gal^- bio^-. De tels phages transducteurs λ bio^+ ont été décelés dans une proportion de 10^{-6} à 10^{-7}. En général, il existe une corrélation entre la capacité d'un stock donné de transduire un caractère gal^+ ou bio^+ à basse fréquence. Les bactéries transduites bio^+ restent gal^-. Ce sont des hétérogénotes bio^- (λ + λ bio^+) qui ségrègent des bactéries bio^- par perte du prophage λ bio^+.

En induisant par la lumière ultraviolette de tels hétérogénotes, on obtient des lysats capables de transduire le caractère bio^+ à haute fréquence (lysat Hft). Les bactéries bio^- transduites à basse multiplicité pour le caractère bio^+ sont de deux types : 1° des bactéries bio^+ lysogènes ségrégeant des bactéries bio^- non lysogènes et qui sont donc bio^- (λ bio^+); 2° des bactéries non lysogènes, non immunes au phage λ, où le caractère bio^+ a été intégré au chromosome bactérien. Des bactéries bio^+, non productrices de phage, mais immunes et donnant des ségrégeants bio^- non immuns, n'ont pas été décelées.

Plusieurs isolements successifs de plages ont été réalisés à partir du liquide surnageant de cultures de tels hétérogénotes, ou après induction par la lumière ultraviolette. Les phages contenus dans ces plages sont capables de transduire le caractère biotine. Après multiplication sur des bactéries sensibles, les stocks obtenus sont également transducteurs. Les phages λ bio$^+$ sont donc capables de se reproduire sans l'aide de bactériophages normaux. Contrairement aux phages transducteurs λ gal ils ne sont pas défectifs. Les phages λ bio diffèrent cependant des phages λ^+ dont ils proviennent : les souches lysogènes (λ bio$^+$) produisent spontanément moins de phages que les souches lysogènes $(\lambda)^+$. Les phages λ bio$^+$ forment sur bactéries indicatrices des plages plus petites que les phages λ^+. Enfin les phages λ bio$^+$ lysogénisent moins bien que le type sauvage, ce qui rend compte du fait que le titre transducteur d'un stock λ bio$^+$ est inférieur à l'unité (de l'ordre de 10^{-2}-10^{-3}).

On peut donc conclure que le phage λ est capable de transduire le gène biotine, proche de son site chromosomique. Les phages λ bio$^+$ ne sont pas défectifs. Ils ne transduisent pas les gènes gal. Ils diffèrent cependant des phages λ^+ dont ils proviennent. Il s'agit donc d'un exemple où l'incorporation au génome phagique d'un segment génétique bactérien n'a pas pour conséquence de rendre défectif le bactériophage transducteur. Un exemple analogue a été observé par Matsushiro dans le cas du bactériophage 80 et de la transduction du caractère tryptophane [7].

(*) Séance du 16 décembre 1963.

[1] Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Science Foundation » des États-Unis d'Amérique et du Fonds de développement de la Délégation générale à la Recherche Scientifique et Technique.

[2] E. L. WOLLMAN et F. JACOB, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 455.

[3] M. L. MORSE, *Genetics*, 39, 1954, p. 984.

[4] W. ARBER, G. KELLENBERGER et J. J. WEIGLÉ, *Schweiz. Z. allgem. Path. u. Bakteriol.*, 20, 1957, p. 659.

[5] E. L. WOLLMAN, *Ann. Inst. Pasteur*, 1964 (sous presse).

[6] J. L. REISSIG et E. L. WOLLMAN, *Ann. Inst. Pasteur*, 105, 1963, p. 774.

[7] A. MATSUSHIRO, K. SATO et S. KIDA, *Virology*, 1964 (sous presse).

(*Service de Physiologie microbienne, Institut Pasteur.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Modifications des aminoacides plasmatiques libres chez la Souris* C_3H *après irradiation.* Note (*) de MM. **Claude Bohuon**, **Jean-Claude Delarue** et **Maurice Tubiana**, présentée par M. Léon Binet.

L'irradiation à 500 r provoque d'importantes modifications du taux de certains aminoacides plasmatiques libres de la Souris C_3H. En particulier, le 3e jour après irradiation, les taux de tryptophane et de tyrosine sont considérablement diminués.

Les modifications de l'aminoacidurie après irradiation ont été étudiées par plusieurs auteurs qui ont, en particulier, signalé l'augmentation de l'élimination urinaire du BAIBA, catabolite de la thymine (donc du DNA), et de la taurine [(1) à (4)].

Peu de travaux ont été effectués sur l'aminoacidémie (5). C'est pourquoi nous avons pensé qu'il pouvait être utile de l'étudier.

Technique. — Nous avons choisi des souris isogéniques de lignée C_3H en raison de leurs faibles taux plasmatiques d'acide β-aminoisobutyrique (BAIBA). Les animaux, âgés d'environ un an, sont groupés en huit lots de 24 souris avec un nombre égal de mâles et de femelles dans chaque lot. Ces lots sont soumis à un régime standard (biscuits cuits UAR, eau à volonté). Les souris sont saignées sans jeûne préalable, par ponction au sinus selon la technique de Riley (6). L'aminoacidémie normale de la Souris C_3H a été déterminée sur deux lots de 24 souris témoins.

Six lots reçoivent 500 rad. Les souris, immobilisées dans des cages de « plexiglas », sont irradiées avec un générateur émettant, sous une tension de 200 kV, des rayons X de 1,2 mm de cuivre de CDA, avec un débit de 36 r/mn. Aucune souris n'est morte pendant les 7 jours de l'expérimentation.

Les six lots d'animaux sont saignés respectivement 6, 18, 24 et 48 h, 3 et 7 jours après irradiation. Environ 6 ml de sang sont recueillis dans chaque lot. Après centrifugation à 4 000 t/mn, pendant 10 mn, le plasma est décanté et conservé à — 20° jusqu'à l'analyse.

L'aminoacidémie est déterminée par chromatographie sur colonne de « Dowex 50 X_{12} », selon la méthode de Piez et Morris (7) légèrement modifiée, après une défécation sulfosalicylique. Les aminoacides totaux, les protéines totales et leurs fractions ont également été étudiés.

Résultats. — Ils sont consignés dans les tableaux ci-après.

La plupart des modifications des aminoacides commencent le 2e jour et sont particulièrement nettes le 3e jour suivant l'irradiation. En ne tenant compte que des augmentations ou des diminutions supérieures à 20 % par rapport au témoin, on constate la forte augmentation du taux de taurine à la 6e heure, l'augmentation à la 6e heure et à la 18e heure de l'histidine et de l'arginine, la diminution de la glutamine et de l'ornithine dès les premières heures. 24 h après irradiation, l'aminoacidémie tend à

TABLEAU I.

Variations des aminoacides libres plasmatiques de la souris C_3H exprimés en pourcentage par rapport au témoin après une irradiation de 500 r.

	Heures et jours après l'irradiation.						
	0.	6 h.	18 h.	24 h.	2 j.	3 j.	7 j.
TAU	100	189	89	145	128	94	92
THR	100	74	78	143	81	92	71
SER	100	157	158	126	135	106	132
$GLUNH_2$	100	53	65	66	67	68	67
GLU	100	91	109	95	148	202	115
CIT	100	112	81	94	79	63	112
GLY	100	72	67	66	75	77	82
ALA	100	96	115	115	116	101	127
VAL	100	112	111	96	148	224	105
ILEU	100	123	122	98	109	99	103
LEU	100	134	141	123	138	142	128
TYR	100	88	88	74	28	44	88
PHE	100	127	111	104	117	112	107
ORN	100	60	85	79	66	58	83
LYS	100	92	121	118	115	112	128
TRY	100	200	186	160	#0	#0	87
HIS	100	94	103	90	107	102	118
ARG	100	132	181	108	113	82	121

redevenir normale. 48 h et 3 jours après irradiation, les chromatogrammes se modifient beaucoup : le tryptophane disparaît, la tyrosine diminue et les concentrations de valine et de glycocolle atteignent des valeurs doubles. De plus, de nouveaux pics sont décelables sur le chromatogramme, notamment ceux du BAIBA et de la sarcosine, ainsi que d'autres substances qui sont en cours d'identification. Le 7ᵉ jour, le chromatogramme a repris une allure très voisine de celle des chromatogrammes témoins.

Les protéines totales, comme la quantité totale d'aminoacide, sont pratiquement inchangés durant la semaine suivant l'irradiation (⁸). L'électrophorèse sur papier ne révèle aucun changement notable (tableau II).

TABLEAU II.

Variations de l'azote α aminé, des protides totaux et du rapport A/G du plasma de Souris C_3H après une irradiation de 500 r.

	Heures et jours après l'irradiation.						
	Témoins.	6 h.	18 h.	24 h.	48 h.	3 j.	7 j.
Protides (g %)	5,9	5,9	5,8	5,8	5,5	5,5	5,6
Électrophorèse rapport A/G.	0,98	0,99	0,99	0,88	1,02	0,80	1,11
Acides aminés totaux (azote aminé mg %)	3,12	3,12	2,72	3,12	2,88	2,56	2,84

Discussion. — Kay et Entenmann (⁹) ont observé que l'excrétion urinaire de la taurine chez le Rat était augmentée dans les premières 24 h suivant

une irradiation totale à des doses de 500 rad. Notre étude confirme indirectement ces résultats et révèle plusieurs autres perturbations. Il convient maintenant d'analyser les causes de ces perturbations et de rechercher si celles-ci s'obtiennent pour des doses plus faibles et dans d'autres races de Mammifères. C'est le but des études actuellement poursuivies.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) G. Gerber, S. Kurohara, K. I. Altman et L. H. Hempelmann, *Radiation Research*, 15, 1961, p. 314.
(2) G. M. Watson, *Intern. J. of Radiation*, 5, 1962, p. 79.
(3) E. C. Cjessing et S. Warren, *Radiation Research*, 15, 1961, p. 276.
(4) C. R. Angel et T. R. Noonan, *Radiation Research*, 15, 1961, p. 298.
(5) R. E. Kay, *Amer. J. Physiol.*, 186, 1956, p. 175.
(6) V. Riley, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 104, 1960, p. 751.
(7) K. A. Piez et L. Morris, *Analyt. Biochem.*, 1, 1960, p. 187.
(8) P. Grabar, K. P. Kashkin et J. C. Courcon, *Rev. franç. Études Clin. et Biol.*, 8, 1963, p. 565.
(9) R. E. Kay et C. Entenmann, *Federation Proc.*, 13, 1954, p. 520.

(*Département des Radiations et Unité de Biologie clinique*)
Institut Gustave Roussy.)

PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude expérimentale des affinités tissulaires de 148 composés organiques fluorescents.* Note (*) de MM. **André Gouazé** et **Jean Castaing**, présentée par M. Gaston Cordier.

Il y a trois ans (1), nous avions signalé que la perfusion intraveineuse de nouveaux composés organiques fluorescents, certains dérivés diamino-stilbène triaziniques, d'autres dérivés de l'imidazolone, donnaient une fluorescence intense et durable, par fixation sur de nombreux tissus.

Cette méthode paraissait permettre la mise en évidence facile et rapide de la qualité de la vascularisation des organes et des tissus.

Nous insistions sur la sélectivité de la fluorescence dans le temps, la perfusion lente permettant d'étager, de dissocier les fluorescences, et de ne donner que la dose minimale nécessaire pour obtenir une fluorescence suffisante au niveau de l'appareil étudié.

Nous avons actuellement étudié expérimentalement 148 composés de structures chimiques très diverses (sur plus de 6 000 souris, 55 rats, 512 lapins et 58 chiens).

Les composés solubles ont été étudiés par voie veineuse et voie digestive, les insolubles par voie digestive seulement.



Fig. 1. — Intestin grêle et rate d'un chien ayant reçu une injection de F. B. général splénotrope (photographie en lumière ultraviolette).

Les composés fluorescents ou « fluorescents biologiques » (F. B.), peuvent être classés suivant leurs affinités tissulaires :

1. F. B. *Généraux*. — Ils permettent d'obtenir chez l'animal une fluorescence générale (peau, muqueuses, tractus intestinal et muscles), ils ne sont pas splénotropes, ni liponeurotropes.

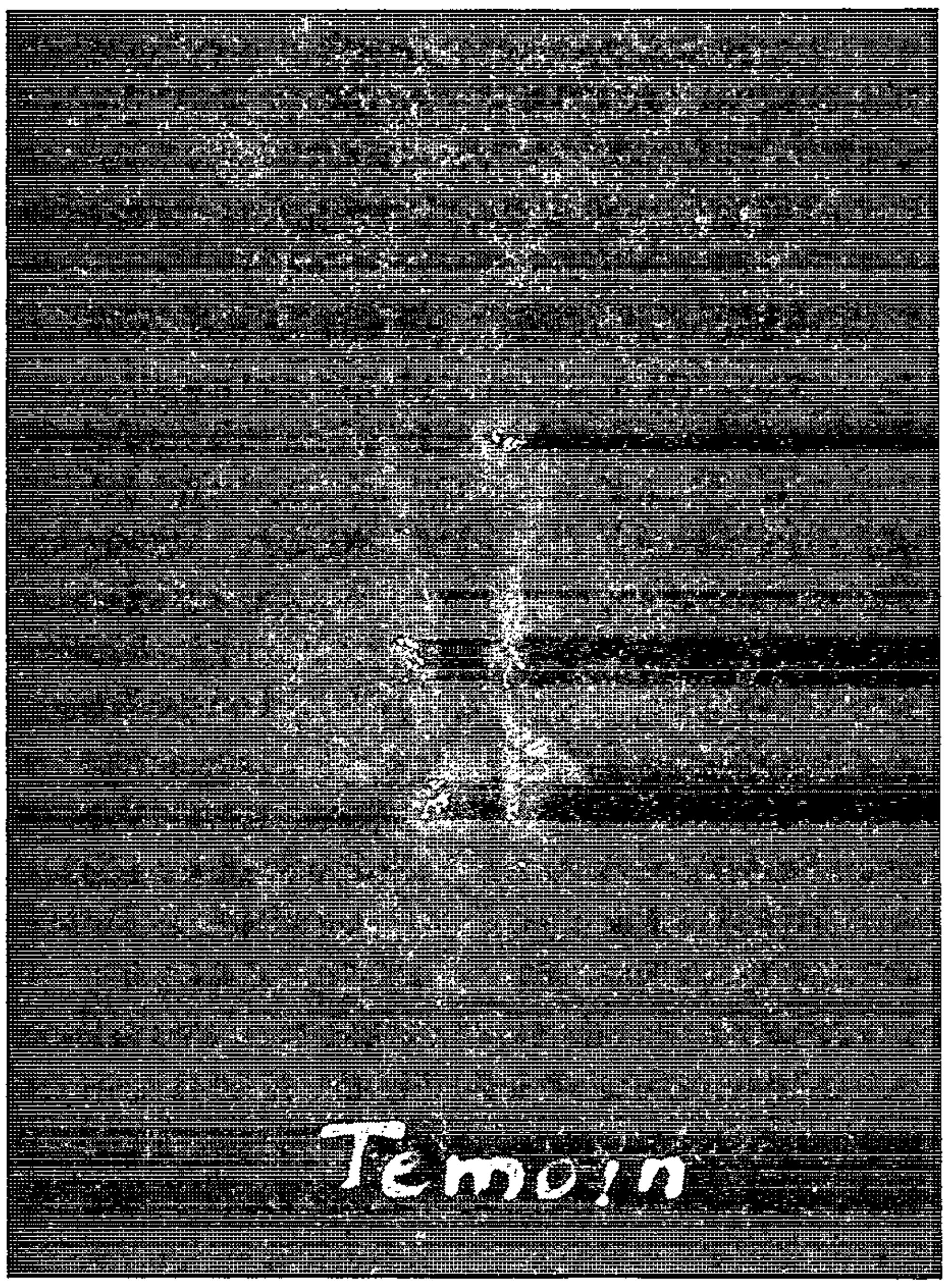
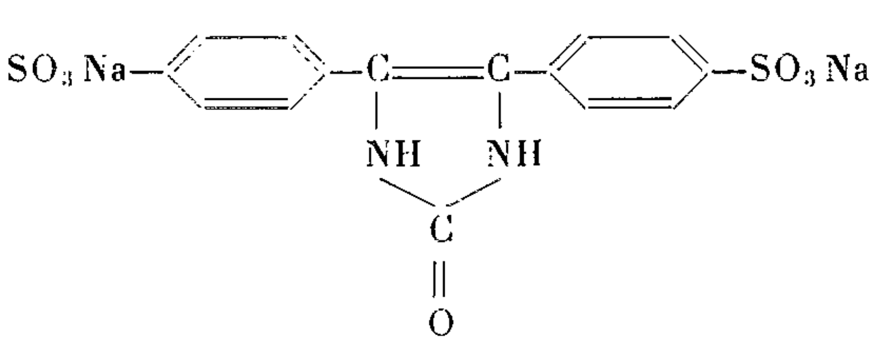


Fig. 2. — Cerveau de lapin témoin (photographie en lumière ultraviolette).

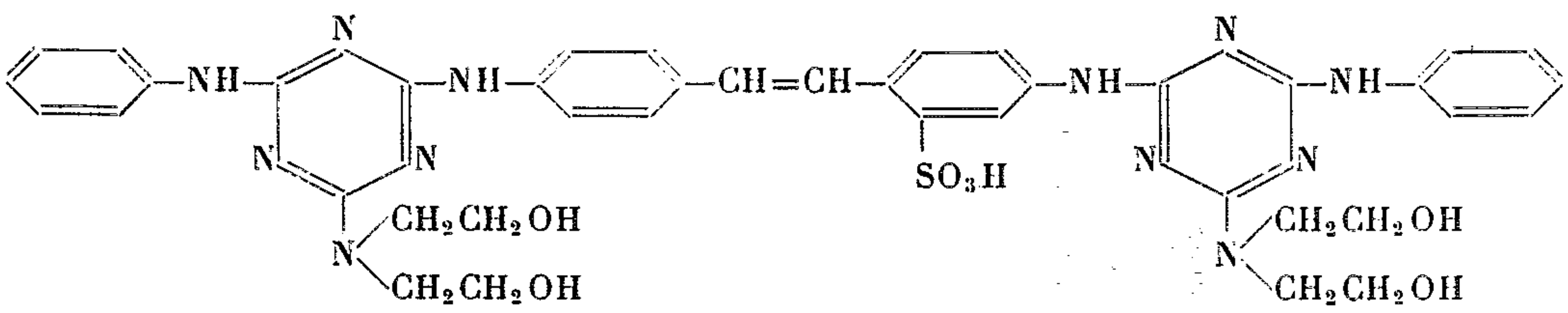
Type : F. B. nº 1; sel de sodium de l'acide 4.5-diphénylimidazolone *p-p'*-disulfonique, composé soluble et dépourvu de toute toxicité.



2. F. B. *Généraux, à tropismes particuliers*. — Ils permettent d'obtenir une fluorescence générale (peau, muqueuses, tractus intestinal et muscles), à laquelle se surajoute la fluorescence de certains tissus (rate, graisses, système nerveux, pancréas, appareils glandulaires).

1° F. B. généraux, *Splénotropes*, non liponeurotropes :

Type : F. B. n° 3; sel de monoéthanolamine solubilisé dans le diéthylène-glycol de 4.4-bis-(2-anilino 4-diéthanol amino 1.3.5-triazinyl 6-amino) stilbène 2.2'-disulfonique.



Ce composé est soluble et dépourvu de toute toxicité.

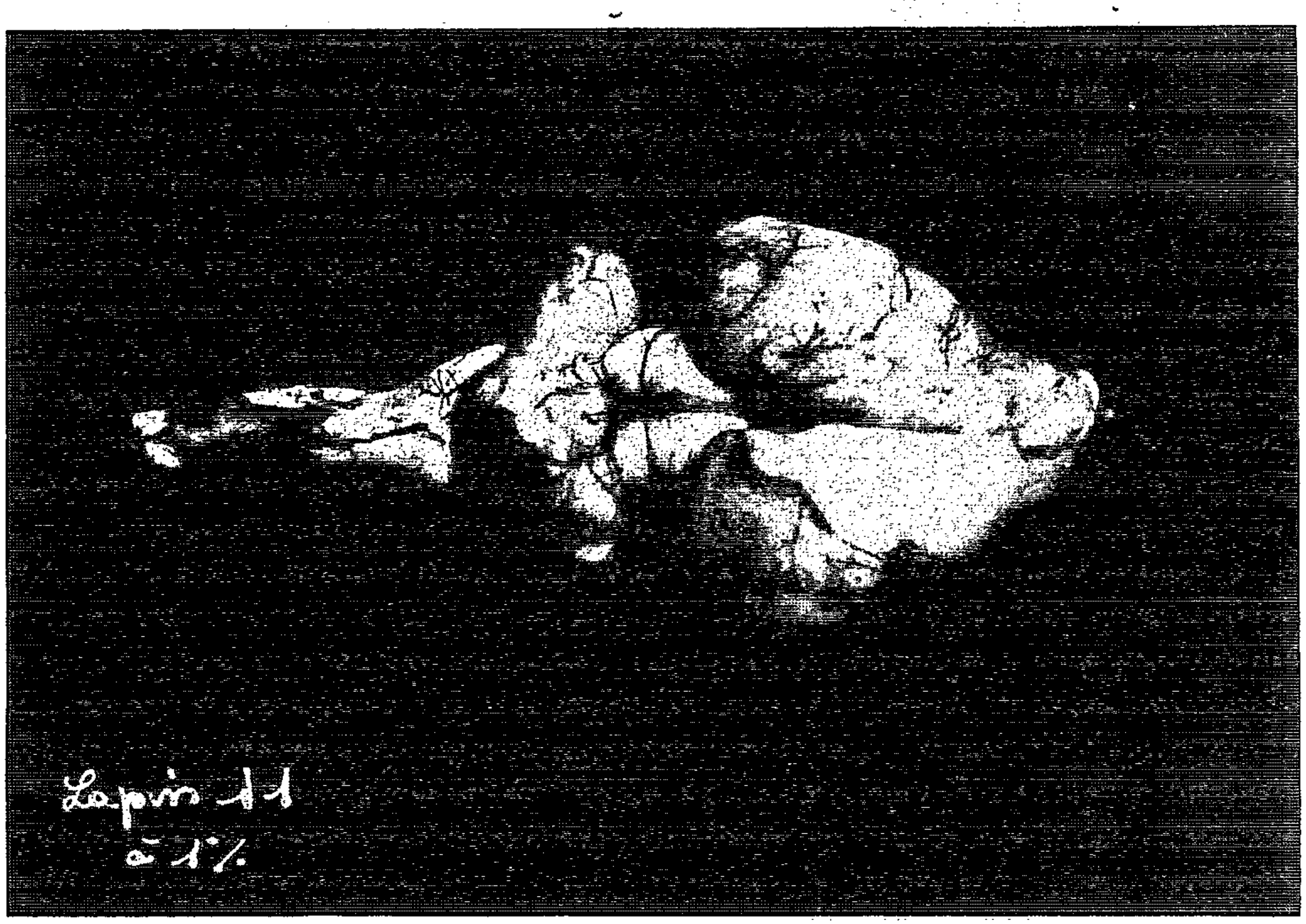
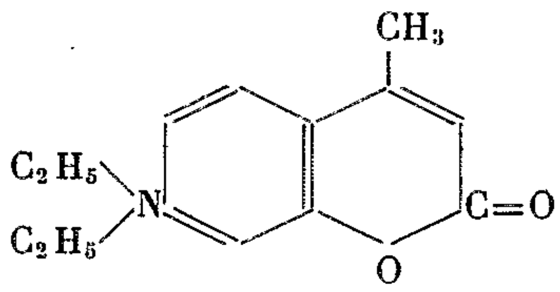


Fig. 3. — Cerveau de lapin ayant reçu une injection de F. B. liponeurotrope (photographie en lumière ultraviolette).

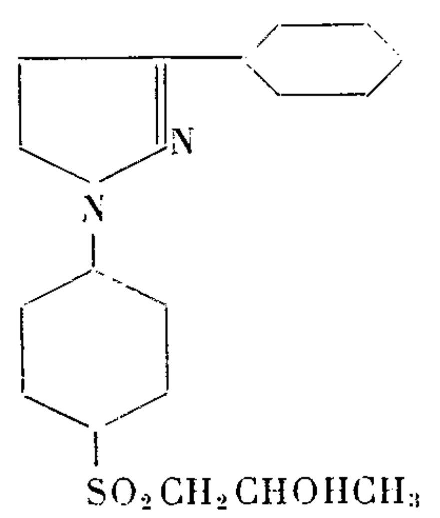
2° F. B. généraux, *liponeurotropes*, non splénotropes :

Premier type : F. B. n° 11; 4-méthyl 7-diéthylaminocoumarine.



Ce produit est soluble et de toxicité faible.

Deuxième type : F. B. n° 93; 1-[*p*-(c-hydroxy-propylsulfonyl) phényl] 3-phénylpyrazoline



3° F. B. généraux, *lipotropes*, *splénotropes*, non neurotropes :

Type : F. B. n° 44; dérivé diaminostilbène triazinique (comme le F. B. n° 3).

4° F. B. généraux, *lipotropes*, non splénotropes, non neurotropes :

Type : F. B. n° 109; dérivé diaminostilbènetriazinique également.

5° F. B. généraux *pancréatico-sécrétotropes*, non splénotropes, non lipo-neurotropes :

Ils donnent une fluorescence du pancréas et des appareils glandulaires (glandes salivaires, thyroïde, surrénale, hypophyse, ovaire, testicule).

Type : F. B. n° 12; de structure exazolique, type bis-benzoxazole.

3. F. B. *Sans tropisme tissulaire et à élimination sélective.*

1° *Élimination biliaire.* — Type : F. B. n°s 57 et 58; de structure monostilbène triazolique.

2° *Élimination biliaire et urinaire.* — Type : F. B. n° 119; de structure coumarinique.

Nous n'avons, dans l'état actuel de nos recherches, établi aucune corrélation entre la structure chimique des F. B. et leur affinité tissulaire.

(*) Séance du 4 décembre 1963.

[1] *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 137.

(*Centre d'Étude des Fluorescents biologiques de la Faculté de Médecine de Tours.*)

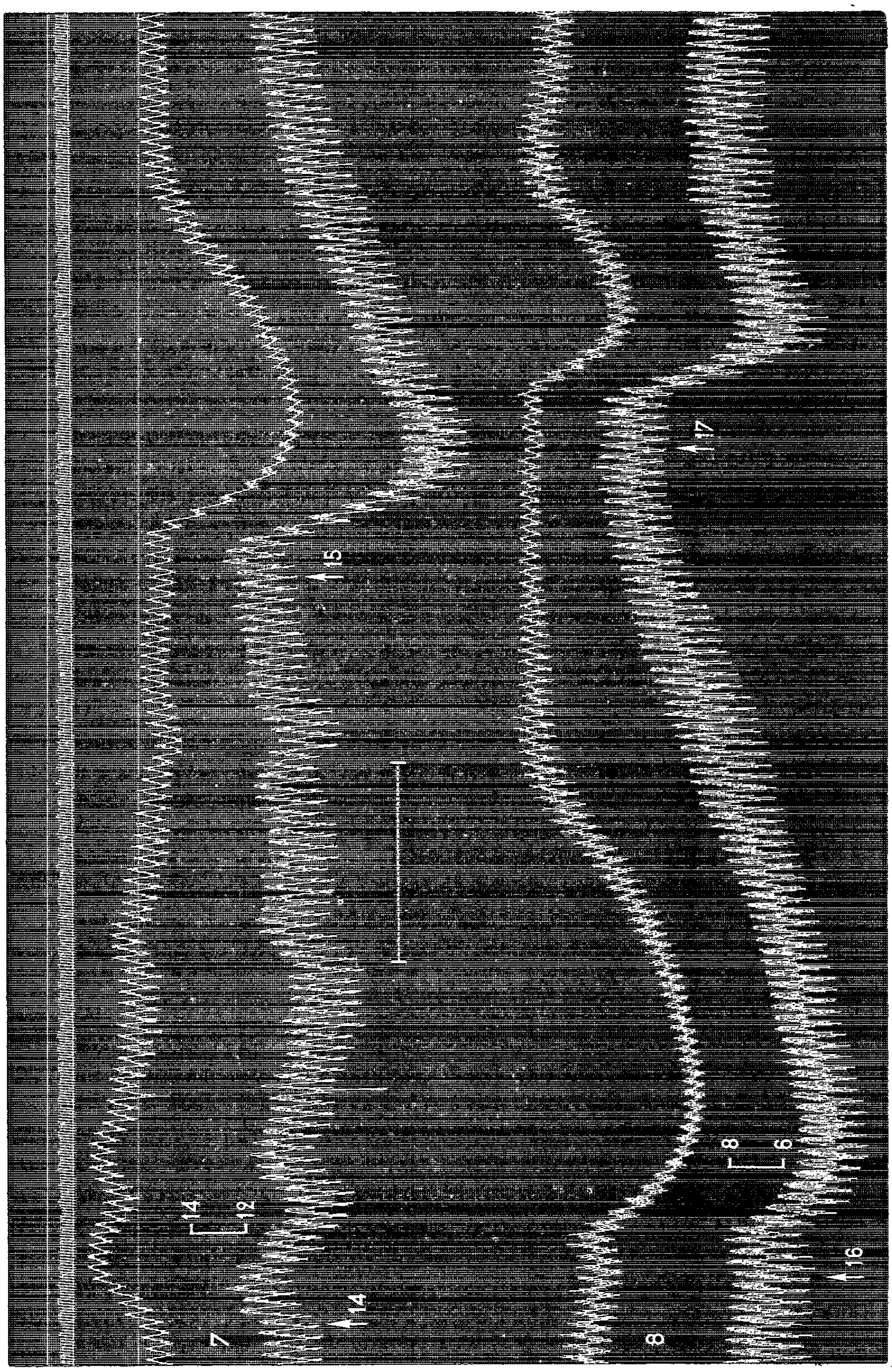
PHARMACOLOGIE. — *Influence du niveau de la pression artérielle sur l'hypotension produite par l'adrénaline chez l'animal soumis à l'action d'un sympathicolytique yohimbinique.* Note (*) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

Nous avons montré [1] que si, chez un chien qui a été soumis à l'action d'une dose appropriée d'un sympathicolytique yohimbinique, on pratique un petit nombre d'injections successives de doses progressivement croissantes d'adrénaline, on obtient après chacune de ces injections une hypotension de plus en plus marquée. On peut en conclure que l'hypotension produite par l'adrénaline chez un chien traité par une dose convenable d'un sympathicolytique yohimbinique dépend de la quantité d'adrénaline qu'on fait agir. Mais il serait inexact de supposer que cette hypotension dépend exclusivement de la dose d'adrénaline qui la provoque. Nous avons, en effet, pu constater que la profondeur maximale et l'aire de l'hypotension produite par une dose donnée d'adrénaline sont l'une et l'autre augmentées quand l'animal a été soumis à l'action d'une dose faible de chlorure de baryum [2] ou de métavanadate de sodium, c'est-à-dire d'une substance qui, d'après la pharmacologie classique, hausse la pression artérielle par excitation directe de la musculature vasculaire. Mais, parce que, entre les deux injections d'adrénaline dont on voulait comparer les effets hypotenseurs, on avait soumis l'animal à l'action d'une substance très toxique dont on ne pouvait affirmer que l'activité était exclusivement limitée à ses effets sur la musculature vasculaire, il était hautement désirable de pouvoir comparer les effets hypotenseurs de l'adrénaline alors que la pression artérielle se trouvait à des niveaux différents sans qu'on eut soumis l'animal à l'action d'une substance surajoutée.

Au cours des recherches que nous poursuivons depuis plusieurs décennies sur le système nerveux végétatif nous avons constaté à plusieurs reprises que, sans aucune modification des conditions expérimentales, une dose

EXPLICATION DE LA FIGURE.

Chien de 10 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg), bivagotomisé au cou, soumis à la respiration artificielle et ayant reçu en huit injections intraveineuses successives 3,87 mg par kilogramme d'acide yohimbique. 1re ligne : temps en secondes; 2e et 4e lignes : oncogramme; 3e et 5e lignes : tensiogramme carotidien. On a injecté, dans la saphène en 14, 8 mg d'acide yohimbique par kilogramme, en 15, 16, 17, 0,005 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Höchst. De plus l'animal a reçu entre la fin du tracé supérieur (2e et 3e lignes) et le début du tracé inférieur (4e et 5e lignes), 20 mg par kilogramme d'acide yohimbique en deux injections intrasaphéniques successives. Entre les deux petits traits verticaux reliés par une ligne horizontale discontinue on a pratiqué l'occlusion de la carotide. Les tracés qui correspondent au début de cette expérience ont été reproduits dans une Note précédente, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2351. Tracés réduits de 20 %.


7
14
15
8
16
17

d'adrénaline rendue hypotensive par un sympathicolytique yohimbinique, pouvait produire, dans une première phase, une hypotension, dans une seconde phase une hypertension qui amenait la pression artérielle bien au-dessus de son niveau initial et la laissait longtemps à ce nouveau niveau. Au cours d'une expérience où nous avions obtenu un tel phénomène, nous avons pu comparer l'hypotension adrénalinique alors que la pression artérielle se trouvait à deux niveaux différents sans qu'on ait fait intervenir un poison supplémentaire. Le tracé qu'on trouve dans cette Note montre que chez un chien anesthésié par le chloralose, bivagotomisé au cou, soumis à la respiration artificielle et ayant reçu, en injections intraveineuses une dose totale de 31,87 mg par kilogramme d'acide yohimbique, l'injection d'adrénaline qui avait abaissé la pression carotidienne de 80 à 54, soit de 26 mm de mercure, l'avait abaissée de 128 à 76, soit de 52 mm de mercure, lorsque la pression artérielle au moment de l'injection s'était élevée de 80 à 128 mm de mercure. Il montre également que, quand la dose d'acide yohimbique à laquelle l'animal se trouva soumis fut portée de 11,87 à 31,87 mg/kg, l'hypotension adrénalinique ne fut plus que de 26 mm de mercure alors qu'elle était avant cette injection de 62 mm de mercure.

On a ainsi la preuve que l'hypotension produite par l'adrénaline chez un chien qui est soumis à l'action d'une dose appropriée d'un sympathicolytique yohimbinique est d'autant plus forte que la pression artérielle et, par conséquent, le tonus vasculaire sont plus élevés au moment où on l'a injectée.

On peut donc admettre que, chez les chiens traités par des poisons sympathicolytiques qui diminuent fortement le tonus vasculaire au lieu de l'augmenter, l'adrénaline ne peut plus produire qu'une hypotension très faible ou même nulle.

Ces constatations montrent la grande importance de l'action vasculaire propre des sympathicolytiques dans les effets globaux de ces substances.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3073.

(2) RAYMOND-HAMET, *C. R. Soc. biol.*, 135, 1941, p. 695.

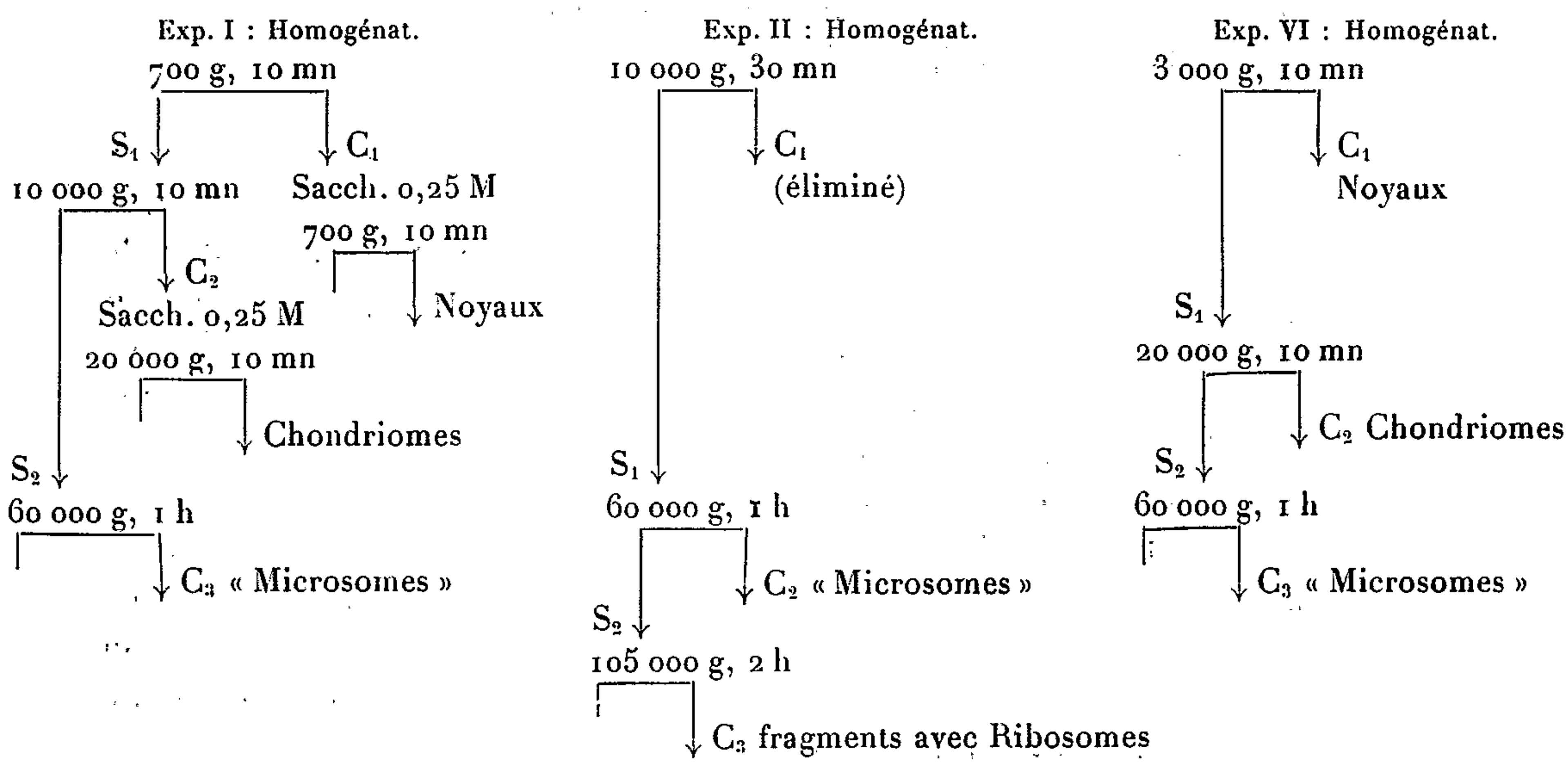
(3) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2158.

CANCÉROLOGIE. — *Transmission de la souche de carcinome ascitique Krebs 2 de la Souris, par inoculation de fractions acellulaires.* Note (*) de M. **J. André Thomas** (1), présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

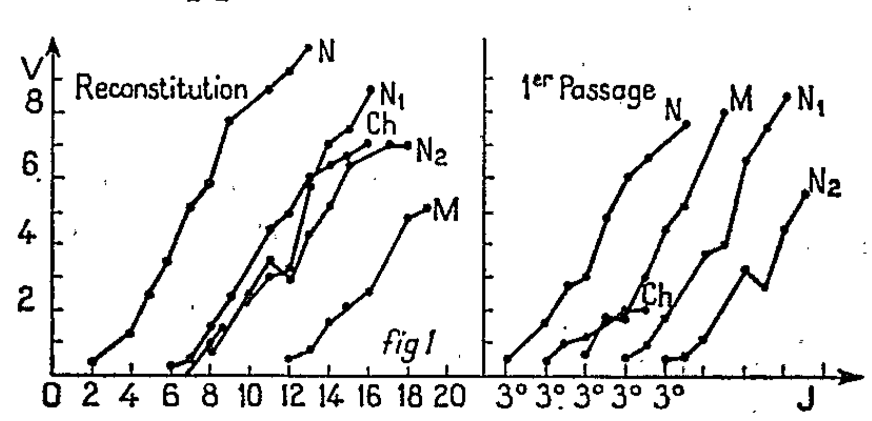
Nous nous sommes adressé à la souche de carcinome indifférencié dite Krebs 2, isolée en 1932, entretenue par passages sous forme ascitique depuis 1950 (2), et qui, dans notre laboratoire, a subi 430 passages (en règle tous les 7 jours) : elle est mortelle habituellement en 10 à 12 jours. Le carcinome Krebs 2 est considéré comme un cancer seulement transmissible par greffe. Or, nos recherches montrent que notre souche est transmissible à la Souris par inoculation de fractions acellulaires. Nous avons obtenu ce résultat au mois de mai 1963; nous en avons différé la publication jusqu'à présent. Un premier groupe d'expériences concerne des passages intracérébraux; dans un deuxième groupe de 11 séries, nous avons isolé directement des fractions de la cellule Krebs 2 par ultracentrifugation différentielle : c'est de quelques-unes des expériences de ce deuxième groupe que nous tenons compte dans cette Note.

Technique. — Nous avons utilisé environ 7 000 souris albinos de toute provenance, mâle ou femelle, pesant de 25 à 30 g; ce nombre élevé ne nous a pas permis de recourir à des races pures. Les opérations sont conduites aseptiquement, à la température d'environ 1°C. Des souris greffées de carcinome ascitique Krebs 2 depuis 8 à 9 jours sont ponctionnées. La suspension cellulaire totale (cellules non lavées et plasma d'ascite), assez hémorragique, est passée dix fois à l'homogénéiseur de Potter. L'homogénat ainsi obtenu est fractionné (ultracentrifugeuse Christ) selon les schémas suivants, *les différentes fractions demeurant en plasma d'ascite pendant la centrifugation.* Chacune des fractions est mise en suspension (5 ml par culot) en tampon PBS à pH 7,4, ou en saccharose 0,25 M ou dans d'autres liquides, et aussitôt inoculées (0,20 ml) dans la cavité péritonéale de la Souris. La croissance du carcinome ascitique de chaque souris est chiffrée tous les jours, conjointement par pesée et par quotation du volume de l'abdomen selon un barême établi de 0 à 10; les moyennes, par lot de 12, fournissent les points des courbes : cette méthode se montre significative dans la pratique. Les ascites en évolution sont ponctionnées pour vérification cytologique, puis ensuite greffées pour l'obtention de souches-filles reconstituées. D'autres schémas de fractionnement que ceux indiqués ont été suivis aussi, utilisant des fractions « purifiées » par centrifugation en saccharose 2,2 M, ou elles-mêmes fractionnées. C'est à cause de la signification de ces expériences, sur lesquelles nous reviendrons, que nous tenons compte, ici, des fractions brutes Noyaux. On ne peut affirmer, en effet, qu'aucune cellule cancéreuse, plus

ou moins altérée, n'échappe à l'homogénéisation. Par contre, il ne semble pas physiquement admissible de considérer, et les préparations microscopiques le prouvent, que des cellules ou des noyaux persistent dans les culots I C_3, II C_2 et C_3, VI C_2 et C_3.



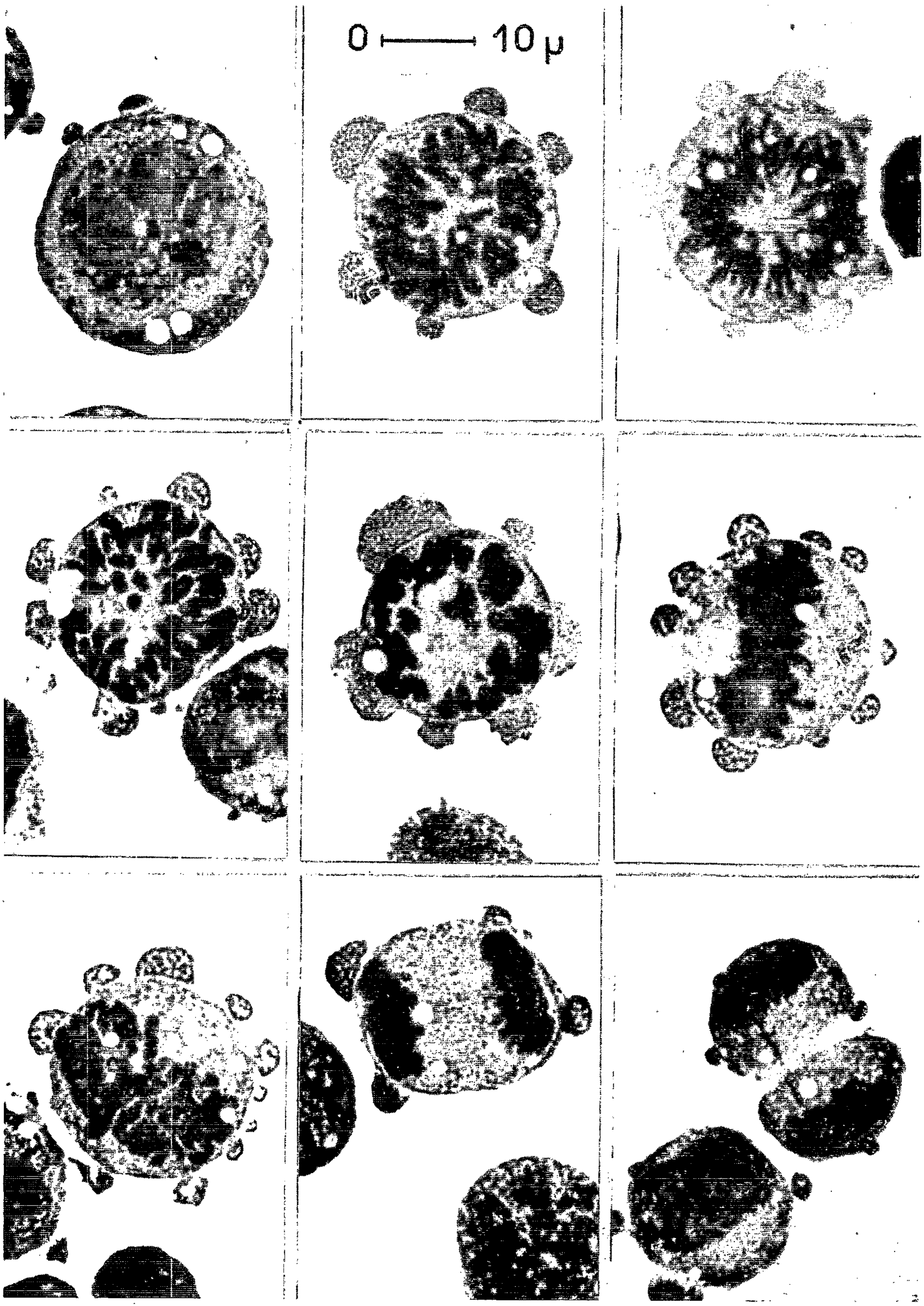
Résultats expérimentaux. — 1° Ils montrent (*tableau* et *fig.* 1) que l'« agent » du carcinome ascitique Krebs 2 reste associé aux quatre fractions brutes : Noyaux, Chondriosomes, « Microsomes », et fraction 105 000 g renfermant de petits fragments avec Ribosomes. Dans des conditions de haute virulence, l'inoculation intrapéritonéale de ces fractions provoque rapidement la reconstitution et le développement d'un carcinome ascitique. Or, le tableau



et les courbes moyennes de croissance semblent indiquer, contrairement à ce qu'on attendrait si le facteur en cause était uniquement cytoplasmique, que le nombre des cas de reconstitution du cancer, les délais de son apparition la plus précoce et sa croissance la plus forte sont l'apanage de la fraction Noyau, alors que les fractions cytoplasmiques et surtout la

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Microphotographies de cellules de carcinome ascitique Krebs 2 reconstitué après inoculation intrapéritonéale de fractions : « Microsomes » (lots 203 et 213) (May-Grünwald-Giemsa).


0 —— 10 μ

fraction à 105 000 g sont moins actives. Cependant, dans tous les lots, certaines souris parviennent à développer des carcinomes ascitiques de cotes comprises entre 6 et 10.

2° Dans tous les lots, également, même lorsqu'il s'agit des fractions à 60 000 et à 105 000 g, les carcinomes ascitiques reconstitués sont à plus ou moins brève échéance mortels et leurs caractères cytologiques et cytochimiques généraux, leurs anomalies, sont apparemment les mêmes que ceux de la souche dont ils proviennent *(Pl.)*.

Fraction.	Série.	Lot.	Nombre de souris.	Nombre d'ascites K.	Délai d'apparition (jours) mini-mal.	maxi-mal.	Nombre d'ascites K de cote 6 à 10 en 15 jours	en 30 jours.	Souches recon-stituées greffables.
Noyaux : N	I	195	12 } 36	10 } 34	5	16	1	4	+
	VI	292-293	24	24	2	5	14	Mort en 14 jours	+
Noyaux : N1 (¹)	VI	303	12	11	7	11	6	6	+
Noyaux : N2 (²)	VI	309	12	9	8	13	3	Mort en 19 jours	+
Chondriosomes : Ch	I	199	12 } 36	7 } 30	2	17	–	7	+
	VI	294-295	24	23	6	12	9	Mort en 17 jours	+
Fraction 60 000 g « Microsomes » : M	I	203	12 } 46	1 } 26	2	–	–	1	—
	II	213	10	7	2	10	3	4	+
	VI	296-297	24	18	12	22	–	7	+
Fraction 105 000 g (avec Ribosomes)	II	215	10	4	2	9	–	3	+

(¹) Fraction Noyau extraite par tampon PBS pendant 3 h, congelée 2 fois à —80°, recentrifugée.

(²) Fraction Noyau extraite par tampon PBS pendant 24 h, recentrifugée.

3° Les carcinomes reconstitués à partir des fractions sont transmissibles en série par greffe cellulaire dans les conditions habituelles; ils permettent d'individualiser autant de souches-filles, souvent vigoureuses, toujours mortelles; nous en avons entretenu jusqu'ici 24, certaines pendant 18 passages. Dès le premier, on remarque, même lorsque les délais d'apparition sont identiques et courts (3 jours) dans la même série (VI), que les souches-filles ont des croissances moyennes différentes portant, au moins initialement, la marque de leur origine : c'est ainsi que la souche « Microsomes » augmente de virulence, tandis que la souche Chondriosomes s'affaiblit beaucoup.

4° L' « agent » du carcinome Krebs 2, associé aux fractions centrifugées, se montre fragile. Indiquons seulement que s'il résiste au moins à deux congélations à —80°, il est altéré par les solutions salines; en particulier, le citrate trisodique (employé comme anticoagulant du plasma d'ascite) le détruit, même dans la fraction « Noyau »; le tampon tris-magnésium le détruit aussi dans les fractions cytoplasmiques, surtout lorsqu'on lui ajoute du désoxycholate pour la préparation de la fraction

Ribosomes. La suspension en solution saline (PBS) des fractions cytoplasmiques provoque lentement leur gélification; on sait, dans le cas du carcinome ascitique d'Ehrlich, que l'acide sialique reste présent sur toutes les fractions et principalement (les deux tiers) sur la fraction « Microsomes » (3). Par contre, la fraction Noyaux, extraite par du tampon PBS pendant 3 h (lot 303) ou pendant 24 h (lot 309), puis recentrifugée, reste virulente. Il n'y a pas de DNA biochimiquement décelable dans les fractions infectieuses « Microsomes », mais seulement du RNA (séries IX, X et XI). Le DNA extrait de notre souche Krebs 2 par la méthode au phénol ne reconstitue pas le cancer; il n'est pas facteur de prévention contre la greffe cellulaire du carcinome. Tout se passe, enfin, comme si l' « agent » du carcinome était associé, principalement dans la fraction nucléaire, à un inhibiteur dont la puissance peut varier et sur lequel nous reviendrons.

5° La reconstitution du carcinome Krebs 2 dans la cavité péritonéale par des fractions acellulaires pose, sous un nouveau jour, le problème de la cytogenèse de ce néoplasme. Il semble qu'on doive admettre que l' « agent » provoque la cancérisation rapide de cellules mésothéliales, mises en réaction par l'injection intrapéritonéale. Des préparations microscopiques corroborent cette interprétation. On peut donc se demander si les passages classiques par injection de cellules cancéreuses ascitiques dans la cavité péritonéale correspondent toujours uniquement à une greffe, avec pénétration des cellules dans le mésentère et les tissus rétropéritonéaux, suivie de prolifération, puis d'exfoliation (4), ou si, de plus, des cellules inoculées ne sont pas aussi à l'origine d'une libération de l' « agent » cancérogène et, par voie de conséquence, d'une transformation maligne de cellules mésothéliales qui formeraient divers clones cancéreux en compétition.

La reconstitution de souches transmissibles et mortelles de carcinome ascitique Krebs 2 par inoculation à la Souris de fractions acellulaires contenant de l'acide ribonucléique, selon un cycle de développement comparable à celui de la greffe cellulaire, sans qu'il soit indispensable de recourir à des artifices expérimentaux (races génétiques électives, nouveau-nés, sexe, etc.) engage dans plusieurs voies de recherches. Nous ne proposons pas d'interprétation, pour le moment, sur l' « agent » mis en cause. Nos résultats expérimentaux ne pourront prendre leur signification qu'une fois intégrés dans un ensemble portant sur l'étude par microscopie électronique, la culture *in vitro* et l'analyse biochimique.

(*) Séance du 16 décembre 1963.

(1) Avec l'aide technique de Mlle Geneviève Fortin et de M. Gabriel Viviani.

(2) H. L. Stewart et coll., *Armed Forces Inst. Pathol.*, 1959, 378 pages (*voir* p. 330)

(3) D. F. H. Wallach et E. H. Eylar, *Biochim. Biophys. Acta*, 52, 1961, p. 594; D. F. H. Wallach et D. Ullrey, *Cancer Res.*, 22, 1962, p. 228.

(4) R. Siegler et I. Koprowska, *Cancer Res.*, 22, (2), 1962, p. 1273.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne et Institut Pasteur.*)

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 28 octobre 1963.)

Note présentée le 21 octobre 1963, de M. *Raymond Depoux*, Multiplication du virus rabique fixe dans les cellules de glandes salivaires de Chien cultivées *in vitro* :

Page 2758, 17e ligne, *au lieu de* glandes sous-maxillaires, *lire* glandes salivaires.
» 2759, 5e et 6e lignes, titre du paragraphe, *au lieu de* glandes sous-maxillaires, *lire* glandes salivaires.

(*Comptes rendus* du 18 novembre 1963.)

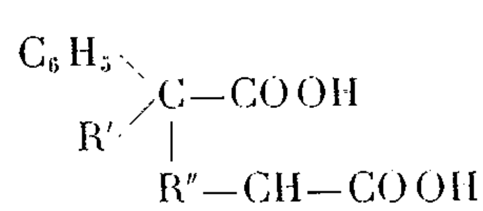
Note présentée le 13 novembre 1963, de M. *Michel Enselme*, Sur le calcul analogique d'une aile en écoulement supersonique :

Page 3115, *au lieu de* Michel Anselme, *lire* Michel Enselme.

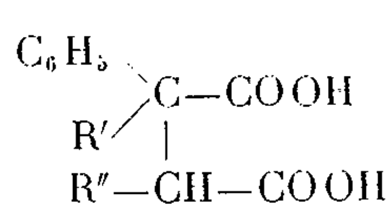
(*Comptes rendus* du 25 novembre 1963.)

Note présentée le 18 novembre 1963, de M. *Roger Robin*, Les acides α-phényl α-éthyl α′-alcoylsucciniques et α-phényl α-*n*-propyl α′-alcoylsucciniques et leurs dérivés :

Page 3424, formule (I), *au lieu de*



lire



BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de novembre 1963.

Coloides, par G. E. Villar. Montevideo, Impresora Ligu, 1963; 1 vol. 23 cm.

Charles Darwin. Evolution by natural selection, by Sir Gavin de Beer. London, Thomas Nelson, 1963; 1 vol. 20,5 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Nouveau traité de Chimie minérale, sous la direction de Paul Pascal. Tome XVII, fasc. 2, par J. Amiel et J. Besson. Paris, Masson, 1963; 1 vol. 25,5 cm.

Archives de l'Institut de Paléontologie humaine. Mém. 32. *Le gisement de Ternifine*. I. Première partie : *Historique et Géologie*, par Camille Arambourg et R. Hoffstetter. Deuxième partie : *L'Atlanthropus mauritanicus*, par Camille Arambourg. Paris, Masson, s. d.; 1 vol. 28 cm.

Biocytologia. *Problèmes de métabolisme respiratoire et d'oxydations cellulaires*, par J. André Thomas. *Exposés actuels de Biologie cellulaire*. Paris, Masson, 1963; 1 vol. 24 cm (présenté par M. André-Romain Prévot).

Notions de base en mathématiques et statistiques, par Jean Martin. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 24 cm.

Exercices numériques de mécanique en vue des applications industrielles, par André Tenot. Tome II. *Mécanique des systèmes matériels constitués d'éléments élastiques*. Édition refondue. Paris, Albert Blanchard, 1963; 1 vol. 22,5 cm.

Mécanique physique des fluides et Thermodynamique appliquée. Écoulements des gaz, vapeur, air, eau, huile. Tome I. *Grandeurs fondamentales de la mécanique des fluides (leur signification physique et leurs mesures) et les deux principes fondamentaux, en régime permanent, pour fluides dont la compressibilité peut être négligée. Méthode et exemples types d'application*, par André Tenot. Paris, Albert Blanchard, 1963; 1 vol. 24 cm.

The cultural Roots and the social fruits of science, by René Dubos. University of Oregon Books, 1963; 1 vol. 25,5 cm.

Dictionnaire russe, anglais, allemand, français concernant l'automatisation, par A. V. Khramogo. Moscou, Académie des sciences, 1963; 1 vol. 22,5 cm.

Gisement de sidérite du Dagestan. Moscou, Académie des sciences, 1963; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Physiologie du soja et de la pomme de terre. Moscou, Académie des sciences, 1963; 1 fasc. 21,5 cm (en langue russe).

Conditions naturelles et quadrillage de la région du Kamtchatka. Moscou, Académie des sciences, 1963; 1 fasc. 26 cm (en langue russe).

Métamorphisme hydrothermal des roches dans les régions volcaniques, par Sofia Ivanovna Naboko. Moscou, Académie des sciences, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Sols forestiers du Kamtchatka, par C. V. Zonn, L. O. Karpatchevskiï i V. V. Stefin. Moscou, Académie des sciences, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. Rapport de sûreté de Siloe (Partie descriptive). *Caractéristiques générale du site*, par PAUL AGERON, JEAN CHATOUX, GUY DENIELOU, MICHEL JACQUEMAIN, GÉRARD MITAULT, EMMANUEL DE ROBIEN et FRANÇOIS ROSSILLON. Vol. I, II, III. Rapport C. E. A., n° 2.307. Centre d'études nucléaires de Grenoble, 1963; 3 vol. 27 cm.

Id. *Influence des rugosités de paroi sur les coefficients d'échange thermique et de perte de charge*, par JEAN-MARIE MALHERBE. Rapport C. E. A., n° 2.283. Thèse. *Transformations chimiques associées à l'irradiation neutronique de l'acide tellurique*, par MICHEL BERTET. Rapport C. E. A., n° 2.286. Thèse. *Étude de l'opérateur d'interaction entre deux groupes de particules dans un plasma complètement ionisé. Développement des fonctions de distribution en séries de polynomes orthogonaux*, par A. FAIN. Rapport C. E. A., n° 2.351. Thèse. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1963; 3 fasc. 27 cm.

Étude et applications d'un compensateur de puissance fluctuante, par PIERRE LALANGUE. Thèse. Toulouse, Faculté des sciences de l'Université, 1961; 1 fasc. 27 cm.

Le bassin du Rhône au Quaternaire, par FRANK BOURDIER. Tomes I et II. Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1961; 2 vol. 27,5 cm.

Direction des Bibliothèques de France. *Répertoire des bibliothèques d'étude et organismes de documentation. I. Paris, Seine et Seine-et-Oise.* Paris, Bibliothèque nationale, 1963; 1 vol. 25 cm.

Contribution à l'étude morphogénique du genre Gliocladium, par RENÉ MORQUER, GUY VIALA, JANINE ROUCH, JEAN FAYRET et GENEVIÈVE BERGÉ. Extrait du *Bulletin de la Société mycologique de France*, n° 2, 1963. Lons-le-Saunier, Imprimerie Maurice Declume, 1963; 1 fasc. 24 cm.

Liberté du chercheur et désir d'universalité, guides majeurs en histoire des sciences, par GEORGES BOULIGAND; in *Archives de Philosophie*, janvier-mars 1963; 1 fasc. 24 cm.

Revue philosophique de la France et de l'Étranger. Extraits. *Sur les routes de la création mathématique*, par GEORGES BOULIGAND. *Sur une affinité dans les textes de Descartes*, par GEORGES BOULIGAND. Paris, Presses universitaires de France, 1962; 2 fasc. 25 cm.

The development of the vertebrate skull, by GAVIN DE BEER. Oxford, At the Clarendon Press, 1937; 1 vol. 24,5 cm.

Reactor physics constants, July 1963, prepared by ARGONNE NATIONAL LABORATORY. Second edition. Washington, United states atomic energy commission; 1 vol. 30 cm.

Académie des Sciences de Biélorussie. *Tables pour l'intégration numérique des fonctions avec des singularités en exposants*, par VLADIMIR I. KRYLOV, VLADIMIR V. LOUGIN et LEONID A. JANOVITCH. Minsk, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Brachiopodes du Trias supérieur du Sud de l'U. R. S. S., par AL'GIRDAS S. DAGIS. Moscou, Académie des Sciences, 1963; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Cahiers scientifiques. Fasc. XX, publiés sous la direction de Gaston Julia. *Algèbre*, par PAUL DUBREIL. Tome I. *Équivalences. Opérations. Groupes. Anneaux. Corps.* Préface de GASTON JULIA. Troisième édition revue et augmentée. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 24 cm.

Mémorial des sciences mathématiques. Fasc. CLV. *Totalisations dans les espaces abstraits*, par W. J. TRJITZINSKY. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 fasc. 24 cm.

Collection universitaire de mathématiques. *Algèbre et analyse. Exercices. Illustration du cours de mathématiques générales*, par GUY LEFORT. Deuxième édition. Paris, Dunod, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Géologie de l'Antarctique, par ANDRÉ CAILLEUX. Paris, Société d'édition d'enseignement supérieur, 1963; 1 vol. 24 cm.

Carte internationale du tapis végétal et des conditions écologiques. Godàvari et Jagannath, par HENRI GAUSSEN, P. LEGRIS, M. VIART, L. LABROUE, M. MARLANGE et V. M. MEHER-HOMJI, à l'échelle de 1/1 000 000; 2 planches 70×99 cm.

Précis de Pétrographie. Roches sédimentaires, métamorphiques et éruptives, par JEAN JUNG. Deuxième édition revue et mise à jour. Paris, Masson, 1963; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Pierre Pruvost).

The ruffed grouse. Life history. Propagation. Management, by GARDINER BUMP, ROBERT W. DARROW, FRANK C. EDMINSTER and WALTER F. CRISSEY. New York state conservation department, 1947; 1 vol. 26,5 cm.

Studies on the Seismicity of China based on the historical materials of Ming (1368-1644) *and Ch'ing* (1644-1911) *periods, especially concerning the Earthquakes estimated magnitude 7 and over*, by MITSUO KEIMATSU. Kanazawa University, The Faculty of Law and Literature, 1961; 1 fasc. 21 cm.

Homage to Standley. Papers in honor of PAUL C. STANDLEY, edited by LOUIS O. WILLIAMS. Chicago natural history Museum, 1963; 1 fasc. 21,5 cm.

Revue d'énergie atomique, vol. 1, n°s 1, 2, 3. Vienne, Aut., Agence internationale de l'énergie atomique, 1963; 3 fasc. 24 cm.

Finska ortnamn i norra Sverige, av ERIK WAHLBERG. Thèse. Uppsala, Appelbergs Boktryckeri AB, 1963; 1 vol. 23 cm.

Statistical estimation in factor analysis. A new technique and its foundation, by K. G. JÖRESKOG. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksell, 1963; 1 vol. 22,5 cm.

Fiziopatologia experimentalà a glandei tiroide, de ST. MILCU, A. LUPULESCU, V. SAHLEANU si RUXANDRA HOLBAN. Editura Academiei republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 25 cm.

Ornitoza, de D. SÀRÀTEANU. Editura Academiei republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 24,5 cm.

Boala reumatismalà. Reumatismul Bouillaud-Sokolski, de N. GH. LUPU si V. CIOBANU. Editura Academiei republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 24 cm.

Tulburarile vezicale în traumatismele medulare, de TH. BURGHELE si V. ICHIM. Editura Academiei republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 24,5 cm.

Œuvres choisies. I, de G. MARINESCO. Éditions de l'Académie de la république populaire roumaine, 1963; 1 vol. 24,5 cm.

Lubrificatia cu gaze, de V. N. CONSTANTINESCU. Editura Academiei republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 24,5 cm.

Metalurgia fizica a semiconductorilor, de S. GÎDEA, M. PROTOPOPESCU si D. DRIMER. Editura Academiei republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 24 cm.

Statistica matematica cu aplicatii în productii, de N. RANCU si L. TÖVISSI, in Colectia *Teoria probabilitatilor*, V. Editura Academiei republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 24 cm.

Symposium über aktuelle fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24-27 September 1961). Unter der Redaktion von CR. SIMIONESCU. Verlag der Akademie der Rumänischen Volksrepublik, 1963; 1 vol. 24 cm.

FIN DU TOME DEUX CENT CINQUANTE SEPTIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 257.

JUILLET-DÉCEMBRE 1963.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

Topologie.

Pages.

Analyse mathématique.

Pages.

Géométrie.

Mathématiques appliquées.

II. — MÉCANIQUE PURE ET APPLIQUÉE.

Mécanique des fluides.

Mécanique physique.

Mécanique appliquée.

III. — ASTRONOMIE.

IV. — PHYSIQUE MATHÉMATIQUE ET PHYSIQUE THÉORIQUE.

Physique mathématique.

Mécanique statistique.

Relativité.

Physique théorique.

Optique.

VI. — PHYSIQUE. II.

Physique atomique.

Physique moléculaire.

Physique des radiations.

Physique des solides.

Théorie des solides.

Physique nucléaire.

Physique corpusculaire.

VII. — CHIMIE PHYSIQUE.

VIII. — CHIMIE.

Chimie théorique.

Chimie générale.

Chimie minérale.

Pages.

Paléontologie.

X. — GÉOGRAPHIE ET NAVIGATION.

Physique du globe.

XI. — BOTANIQUE ET BIOLOGIE VÉGÉTALE.

Botanique.

Taxinomie végétale.

Morphologie végétale.

Biologie végétale.

XII. — ZOOLOGIE ET BIOLOGIE ANIMALE.

Morphologie.

Physiologie.

Biologie.

Génétique.

XIII. — BIOPHYSIQUE CHIMIE BIOLOGIQUE, ET BIOCHIMIE, TOXICOLOGIE ET PHARMACOLOGIE, MICROBIOLOGIE, IMMUNOLOGIE.

Physique biologique.

Biochimie.

Chimie biologique.

Chimie végétale.

Pharmacologie.

Toxicologie.

Microbiologie.

Immunologie.

XIV. — PATHOLOGIE, MÉDECINE, CHIRURGIE.

Pathologie.

Médecine et Thérapeutique.

Pathologie animale.

II. — PARTIE ACADÉMIQUE.

Comités.

Congrès.

Ouvrages.

Présentations.

Prix et subventions attribués.

Solennités scientifiques.

III. — AUTEURS.

C

G

K

M

P

S

T

166410-63 — GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.
Imprimé en France.